

**María Eugenia Castro Sánchez**

MEMORIA

Presentada para optar al Título de

Doctora en Ciencias Químicas

**Una aproximación metaheurística para la  
construcción óptima de Hamiltonianos  
rovibracionales anarmónicos**

Trabajo dirigido por los Drs.:

Camelia Muñoz Caro

Alfonso Niño Ramos

Grupo de Química Computacional y Computación de Alto

Rendimiento, QCyCAR

Escuela Superior de Informática. Universidad de Castilla-La Mancha

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID

Departamento de Química

Diciembre, 2009



*A mis papás.*



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero expresar mi más profundo agradecimiento a mis directores de Tesis, los doctores Camelia Muñoz Caro y Alfonso Niño Ramos, por compartir conmigo su conocimiento, por su gran apoyo recibido a lo largo de estos años y por su excelente dirección de mi proyecto de Tesis. Sin duda han contribuido enormemente a mi formación científica a través de estos años de trabajo en común.

Igualmente, agradezco al Departamento de Química de la Universidad Autónoma de Madrid, y en particular a los doctores Otilia Mó Romero y Manuel Yáñez Montero por su continuada ayuda y apoyo como mis tutores en esta Institución.

También agradezco a los profesores y compañeros del Curso Interuniversitario de Química Teórica y Computacional Tarragona 2006 por los conocimientos recibidos y las experiencias compartidas.

Agradezco infinitamente a mi familia, especialmente a mis papás, por su amor y confianza siempre incondicionales, por sus consejos y por su aliento en los momentos adversos. A mis hermanos y sobrinos por su apoyo y su alegría.

Agradezco a mis amigos de ahora y de siempre por sus muestras de amistad y cariño tan oportunas que me han mostrado siempre, especialmente a Paco y a Nancy por estar a través de los años a mi lado escuchándome y alentándome. A mi prima Gaby y a Horte por su valiosa amistad.

Agradezco a mis compañeros del Grupo QCyCAR por su apoyo en la realización de este trabajo. A Magdalena por sus valiosas aportaciones en la redacción del documento. A Javi por su ayuda oportuna en la solución de los problemas informáticos. A Antonio por su amable disposición para solucionar cualquier contratiempo.

Agradezco a mis amigos del laboratorio, y a los de fuera, que me han proporcionado una familia durante mi estancia fuera de casa. Agradezco en especial a Camelia y Alfonso por su amistad y por el apoyo recibido durante estos años. A Magdalena y Eusebio, Sebastián, María, Claudia, William, Salvador, Ramón, Tania, Gabriel, Minerva por los momentos de *relax* y diversión que pasamos juntos.

Finalmente, agradezco a la gente que conocí en diferentes entornos que han hecho que mi estancia en España haya sido una experiencia agradable que sin duda recordaré siempre con cariño.

## INSTITUCIONES

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México por la beca otorgada para realizar estudios de Doctorado en la Universidad Autónoma de Madrid (Número de becario: 171982).

De igual forma agradezco al Ministerio de Asuntos Exteriores y Cooperación-Agencia Española de Cooperación Internacional para el Desarrollo (MAE-AECID) por la beca otorgada para concluir el proyecto de Tesis en la Universidad Autónoma de Madrid.

Agradezco a la Universidad Autónoma de Madrid por la ayuda otorgada para la escritura de la Memoria de Tesis.

Agradezco a la Universidad de Castilla-La Mancha por permitirme el uso de sus instalaciones y recursos para el desarrollo de este trabajo durante mi estancia de investigación.

Finalmente, agradezco a la Junta de Comunidades de Castilla-La Mancha y al Ministerio de Educación y Ciencia por su aporte económico mediante los Proyectos de Investigación.





## ÍNDICE GENERAL

<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Objetivos</b>	<b>5</b>
1.1. Objetivo general . . . . .	5
1.2. Objetivos específicos . . . . .	6
<b>2. Fundamentos teóricos</b>	<b>7</b>
2.1. Estructura electrónica molecular . . . . .	8
2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer . . . . .	8
2.1.2. Resolución del Hamiltoniano electrónico . . . . .	10
2.1.3. Correlación electrónica . . . . .	19
2.1.4. Hipersuperficie de energía potencial . . . . .	25
2.2. Tratamiento de la rotación y vibración moleculares . . . . .	28
2.2.1. Ecuación de Schrödinger nuclear . . . . .	28
2.2.2. Sistemas de coordenadas y ángulos de Euler . . . . .	29
2.2.3. Descripción de la rotación molecular . . . . .	31
2.2.4. Descripción de la vibración molecular . . . . .	34
2.2.5. Hamiltoniano de rotación-vibración . . . . .	41
2.2.6. Minimización del acoplamiento rotación-vibración . . . . .	51
2.3. Parte computacional . . . . .	54

2.3.1. Desarrollo de <i>software</i> . . . . .	55
2.3.2. Programación orientada a objetos . . . . .	60
2.3.3. Técnicas de minimización . . . . .	62
2.3.4. Entornos Grid computacionales . . . . .	73
<b>3. Metodología</b>	<b>77</b>
3.1. Selección del conjunto molecular de calibración . . . . .	78
3.2. Métodos y herramientas usados . . . . .	81
<b>4. Resultados y Discusión</b>	<b>85</b>
4.1. Construcción del Hamiltoniano molecular rovibracional . . . . .	87
4.2. Cálculo numérico de la matriz G rovibracional . . . . .	88
4.2.1. Determinación de incrementos óptimos de coordenadas . . .	89
4.2.2. Extrapolación de Richardson. . . . .	95
4.2.3. Aplicación al conjunto de calibración. . . . .	101
4.3. Selección óptima de ejes moleculares . . . . .	104
4.3.1. Minimización de la función de coste . . . . .	107
4.3.2. Calibración del tratamiento híbrido propuesto SA + Powell .	111
4.3.3. Aplicación al conjunto de calibración . . . . .	121
4.4. Desarrollo del programa Gmat . . . . .	129
4.4.1. Análisis . . . . .	130
4.4.2. Diseño . . . . .	132
4.4.3. Implementación . . . . .	136
4.5. Ejemplo de aplicación: <i>n</i> -butironitrilo . . . . .	136
4.5.1. Antecedentes . . . . .	137
4.5.2. Métodos . . . . .	138
4.5.3. Hipersuperficie de energía potencial . . . . .	140
4.5.4. Construcción del Hamiltoniano rovibracional . . . . .	148
<b>Conclusiones</b>	<b>159</b>

<b>Trabajos futuros</b>	<b>163</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>165</b>
<b>Apéndice: Publicaciones</b>	<b>203</b>



## INTRODUCCIÓN

La espectroscopia ha sido a través de los años un área básica para estudiar y analizar la estructura de las moléculas. Uno de los temas centrales en espectroscopia molecular es el estudio de la rotación y la vibración moleculares. El correspondiente Hamiltoniano rovibracional consta de dos componentes principales. Por un lado se tiene un operador de energía cinética que es la suma de tres términos: la energía cinética rotacional, la energía cinética vibracional y la energía de interacción entre la rotación y la vibración. Por otro lado, se tiene un operador de energía potencial descrito en términos de las coordenadas nucleares.

Aunque la construcción de Hamiltonianos rovibracionales es un tema de interés desde los primeros tiempos de la mecánica cuántica, encontrar la representación adecuada para su resolución no es una tarea fácil. Actualmente, este problema se puede abordar aprovechando los conceptos y herramientas de la química computacional. Los paradigmas de ingeniería del *software* y de la programación orientada a objetos se pueden usar como herramientas eficaces en el desarrollo e implementación de algoritmos matemáticos dirigidos a la construcción y posterior resolución del Hamiltoniano rovibracional.

En este contexto, el presente estudio se enmarca dentro de la línea de investigación en espectroscopia molecular, correspondiente a la construcción de Hamiltonianos rovibracionales anarmónicos en moléculas de tamaño y complejidad arbitrarios. Para tal fin se desarrollan e implementan algoritmos para el cálculo numérico de los términos cinéticos y para la definición óptima del sistema de ejes moleculares usados para construir la matriz **G** rovibracional. La exploración masiva de datos estructurales se afronta actualmente de manera eficiente con sistemas de computación distribuida. La metodología presentada en este trabajo se implementa de forma que pueda interactuar con los resultados obtenidos en estos procesos.

Este trabajo se ha estructurado de la siguiente forma:

En el capítulo 1, *Objetivos*, se presentan el objetivo general y los objetivos específicos del trabajo.

En el capítulo 2, *Fundamentos teóricos*, se presentan los fundamentos teóricos en los que se basa la metodología implementada. Específicamente, se realiza una revisión de los conceptos teóricos fundamentales necesarios para una comprensión adecuada de las propiedades que se obtienen de los cálculos de estructura electrónica. Posteriormente, se hace una revisión de los conceptos involucrados en la descripción de la rotación, vibración y el acoplamiento rotación-vibración moleculares. Finalmente, se describen los conceptos de carácter computacional en los que se basa el desarrollo de los componentes *software* implementados en este trabajo.

En el capítulo 3, *Metodología*, se detallan los métodos y técnicas utilizados. En él se describe y define el conjunto molecular usado para la calibración e implementación de los algoritmos desarrollados y se describen los métodos de cálculo y herramientas utilizadas en la investigación.

En el capítulo 4, *Resultados y discusión*, se presentan, discuten e interpretan los resultados obtenidos. En primer lugar, se describe como se lleva a cabo la construcción del Hamiltoniano molecular rovibracional. Posteriormente, se detalla el desarrollo de los algoritmos para el cálculo de las derivadas numéricas y la selección de ejes óptimos para el cálculo de la matriz **G** rovibracional. También se presentan en este capítulo el diseño, análisis e implementación del *software* desarrollado para el cálculo de la matriz **G** rovibracional en moléculas no-rígidas de tamaño arbitrario en ejes moleculares optimizados. Finalmente, se presenta una aplicación de la metodología desarrollada en este trabajo a un caso específico de interés, la molécula de *n*-butironitrilo.

Posteriormente, se presentan las *Conclusiones* a las que se ha llegado basándose en los resultados discutidos en el capítulo anterior.

Después se describen los *Trabajos futuros* que se pueden abordar como continuación de este trabajo.

A continuación se presenta la *Bibliografía* utilizada.

Finalmente, a modo de *Apéndice* se incluyen los trabajos a los que ha dado lugar la presente investigación.





---

CAPÍTULO

**UNO**

---

OBJETIVOS

## **1.1. Objetivo general**

El objetivo general de este trabajo es:

Desarrollar una metodología para la construcción de Hamiltonianos rovibracionales anarmónicos en moléculas de tamaño y complejidad arbitrarios.

## 1.2. Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo general descrito, se han planteado los siguientes objetivos específicos:

- Obtención de los términos cinéticos a partir de la matriz **G** rovibracional en coordenadas generalizadas.
- Desarrollo de expresiones de alta precisión para las derivadas numéricas necesarias en el cálculo de la matriz **G** rovibracional.
- Desarrollo de una metodología de selección óptima de ejes moleculares para la construcción de la matriz **G** rovibracional.
- Utilización de manera eficiente de las ventajas que ofrece la computación *Grid*, particular en la generación masiva de datos estructurales, para ser utilizadas en los componentes *software* desarrollados en el trabajo.
- Aplicación a un caso de interés: la molécula de *n*-butironitrilo.

---

CAPÍTULO

**DOS**

---

## FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En este capítulo se describen los fundamentos y conceptos teóricos básicos utilizados en la realización de este trabajo. El capítulo está organizado en tres partes fundamentales:

En la sección 2.1 se aborda el tratamiento del problema electrónico. La resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es el punto fundamental a tratar aquí. Así, se describen brevemente las aproximaciones, métodos y teorías involucrados en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica. Una vez resuelta la ecuación de Schrödinger electrónica para un número de geometrías moleculares se conoce también la superficie de energía potencial. La obtención de la superficie de energía potencial también constituye la base para la resolución del movimiento nuclear.

En la sección 2.2 se abordan los conceptos esenciales en el tratamiento de la rotación y vibración moleculares. Los movimientos nucleares de moléculas poliatómicas son el tema central. Aquí se realiza una descripción tanto de la rotación y vibración moleculares como del tratamiento de la interacción entre vibración y rotación.

Finalmente, en la sección 2.3 se describen las técnicas y métodos computacionales utilizados en la resolución de los problemas específicos que se plantean en este trabajo. Se realiza una descripción breve de los conceptos involucrados en el desarrollo de *software*, en la programación orientada a objetos, en las técnicas de minimización y en el manejo de datos y procesos en entornos *Grid* computacionales.

## 2.1. Estructura electrónica molecular

El estudio de la estructura electrónica molecular es uno de los principales temas considerados en el ámbito de la química computacional. La descripción del movimiento de los electrones, a través del campo de cargas nucleares puntuales fijas, es de gran relevancia para la comprensión de la reactividad química, ya que en ella se implican la formación y ruptura de enlaces. Puesto que núcleos y electrones son entidades cuánticas, obedecen a las leyes de la mecánica cuántica y a través de ella se realiza su estudio.

### 2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

El punto de partida del problema electrónico es la ecuación de Schrödinger molecular. Para un sistema molecular, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo tiene la forma:

$$\hat{H}\Psi(r;R) = E\Psi(r;R) \quad (2.1)$$

donde  $\Psi$  es la función de onda, que depende de la posición de los electrones ( $r_i$ ) y núcleos ( $R_A$ ) en la molécula y  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano dado por,

$$\hat{H} = \hat{T} + V \quad (2.2)$$

siendo  $\hat{T}$  el operador de energía cinética y  $V$  el potencial. Finalmente,  $E$  es la energía del sistema en ese estado.

El Hamiltoniano para un sistema de  $N$  núcleos y  $M$  electrones, en unidades atómicas, se escribe de la siguiente forma [1]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^M \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^M \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} \\ & + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \end{aligned} \quad (2.3)$$

En esta ecuación  $M_A$  es la relación de la masa del núcleo  $A$ , con número atómico  $Z_A$ , respecto a la masa del electrón. El primer término se refiere a la energía cinética de los núcleos. El segundo término es el operador de energía cinética de los electrones. El tercer término representa la atracción electrón-núcleo. El cuarto y último términos representan la repulsión entre electrones y núcleos, respectivamente.

El problema central de la química cuántica y la espectroscopia es la resolución de la ecuación de Schrödinger molecular. Para abordar tal resolución se hace uso de la aproximación de Born-Oppenheimer [2].

La aproximación de Born-Oppenheimer se basa en el hecho de que, al ser las masas nucleares mucho mayores que las electrónicas, se puede suponer que los electrones siguen instantáneamente los cambios en la posición de los núcleos, de modo que su distribución para cada configuración nuclear depende únicamente de las posiciones de los núcleos y no de sus velocidades [2]. Por lo tanto, es posible considerar que para los electrones los núcleos están fijos y que para los núcleos los electrones

son como una distribución de carga, con lo que el movimiento de ambos se considera independiente el uno del otro.

El Hamiltoniano puramente electrónico se obtiene de la ecuación (2.3) considerando los núcleos fijos:

$$\hat{H}_{elec} = -\sum_{i=1}^M \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^M \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=j}^M \sum_{j>i}^M \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.4)$$

Para una configuración nuclear fija, la energía total, incluyendo la repulsión nuclear es:

$$E_{total} = E_{elec} + \sum_{A=1}^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

De la ecuación del Hamiltoniano total (2.3) y de la expresión de la energía total (2.5), se obtiene la expresión del Hamiltoniano nuclear como:

$$\hat{H}_{nucl} = -\sum_{A=1}^N \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{total}(R_{AB}) \quad (2.6)$$

La energía total para núcleos fijos define el potencial para el movimiento nuclear en un espacio  $3N-6$  ( $3N-5$ ) dimensional y se denomina hipersuperficie de energía potencial. Para estudiar los movimientos de los núcleos, como vibraciones y rotaciones moleculares, se debe trabajar con esta hipersuperficie.

### 2.1.2. Resolución del Hamiltoniano electrónico

#### Método variacional

El método variacional [1] se usa para resolver de forma aproximada la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo en sistemas de varias partículas que interaccionan entre sí. Este método está basado en el principio variacional, que establece

que la energía del estado fundamental calculada con una función de onda aproximada es siempre un límite superior de la energía exacta. Es decir, dado un sistema con Hamiltoniano  $\hat{H}$ , si  $\Psi$  es una función normalizada que se comporta bien y que satisface las condiciones de contorno del problema, se cumple que:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_0 \quad (2.7)$$

donde  $E_0$  es el valor exacto de la energía.

En su forma más extendida, el método variacional se aplica expresando la función de prueba como una combinación lineal de un conjunto de funciones de base,

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i \quad (2.8)$$

Se trata de buscar los coeficientes que minimizan la energía. Utilizando el método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange, e imponiendo la condición de mínimo y de ortonormalidad de las funciones, el problema de resolver la ecuación de Schrödinger se transforma en la resolución de un sistema lineal de ecuaciones de la forma:

$$\sum_i c_i [\langle \varphi_k | \hat{H} | \varphi_i \rangle - E \delta_{ij}] = 0 \quad (2.9)$$

donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker y el término entre corchetes define el determinante secular. Los valores propios del determinante son los valores de energía para los distintos niveles, y cada vector propio proporciona los valores de los  $c_i$  que corresponden a cada energía.

### Determinante de Slater

El problema de resolver la ecuación de Schrödinger para una molécula se puede plantear construyendo una función de onda inicial que luego se refina utilizando el principio variacional. Para  $N$  electrones, la aproximación más sencilla es utilizar una función de onda para cada electrón (orbital molecular) independiente de los demás. Cada función monoeléctronica,  $\psi(\chi_i)$ , denominada *spin*-orbital, se representa por:

$$\begin{aligned}\psi(\chi_i) &= \phi_i(r)\alpha(\omega) \\ \psi(\chi_{i+1}) &= \phi_i(r)\beta(\omega)\end{aligned}\tag{2.10}$$

siendo  $\phi_i(r)$  un orbital espacial y  $\alpha$  o  $\beta$  funciones de *spin*, donde  $\chi_i$  representa las coordenadas  $r$  y  $\omega$ .

La aproximación orbital propone definir la función de onda polieletrónica como un producto de orbitales moleculares monoeléctronicos, conocido como producto de Hartree [3], y el Hamiltoniano como la suma de Hamiltonianos independientes monoeléctronicos.

El principio de Pauli [4] exige que la función de onda sea antisimétrica, es decir, que cambie de signo respecto al intercambio de coordenadas espaciales y de *spin*. Esto implica que la función de onda se puede representar como un determinante de Slater [5]:

$$\Psi(\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\chi_1) & \psi_2(\chi_1) & \cdots & \psi_N(\chi_1) \\ \psi_1(\chi_2) & \psi_2(\chi_2) & \cdots & \psi_N(\chi_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(\chi_N) & \psi_2(\chi_N) & \cdots & \psi_N(\chi_N) \end{vmatrix}\tag{2.11}$$

donde  $(N!)^{-1/2}$  es el factor de normalización. Las filas de un determinante de Slater vienen definidas por los electrones, y las columnas por los *spin*-orbitales. Un de-



terminante de Slater introduce correlación de intercambio, lo cual significa que dos electrones con *spin* paralelo están interrelacionados.

### Aproximación de Hartree-Fock

La aplicación del principio variacional usando como función de prueba un determinante de Slater define el método de Hartree-Fock (HF) [1]. El principio variacional establece que la mejor función de onda de esta forma funcional proporcionará la energía más baja posible,

$$\begin{aligned}
 E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = & \sum_a^N \langle \Psi_a(r_1) | h(r_1) | \Psi_a(r_1) \rangle \\
 & + \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \langle \Psi_a(r_1) \Psi_b(r_2) | r_{12}^{-1} | \Psi_a(r_1) \Psi_b(r_2) \rangle \\
 & - \langle \Psi_a(r_1) \Psi_b(r_2) | r_{12}^{-1} | \Psi_b(r_1) \Psi_a(r_2) \rangle
 \end{aligned} \quad (2.12)$$

donde  $\hat{H}$  es el Hamiltoniano electrónico completo. El primer término de esta expresión es monoelectrónico y se denomina Hamiltoniano monoelectrónico o de *core*. En este término el operador  $h(r_1)$  tiene la forma:

$$h(r_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}} \quad (2.13)$$

El segundo término de la ecuación (2.12) se denomina integral de Coulomb y tiene el análogo clásico de la repulsión interelectrónica. El tercer término es la integral de intercambio, que aparece como consecuencia de la antisimetría de la función de onda de los electrones y no tiene un análogo clásico.

Minimizando  $E_0$  con respecto a la elección de los *spin*-orbitales se deriva la ecuación de Hartree-Fock, la cual determina los *spin*-orbitales óptimos. La ecuación

de HF es una ecuación de valores propios de la forma:

$$f|\Psi_a\rangle = \epsilon_a|\Psi_a\rangle \quad (2.14)$$

donde  $f$  es un operador efectivo para un electrón, llamado operador de Fock [6],

$$f(r_1) = h(r_1) + \sum_b j_b(r_1) - k_b(r_1) \quad (2.15)$$

y  $j$  y  $k$  son los operadores de Coulomb y de intercambio, respectivamente:

$$j_b(r_1)\Psi_a(r_1) = \left[ \int dr_2 \Psi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \Psi_b(r_2) \right] \Psi_a(r_1) \quad (2.16)$$

$$k_b(r_1)\Psi_a(r_1) = \left[ \int dr_2 \Psi_b^*(r_2) r_{12}^{-1} \Psi_a(r_2) \right] \Psi_b(r_1) \quad (2.17)$$

La ecuación (2.16) representa el potencial local promedio en  $r_1$  que surge de un electrón en  $\Psi_b$ , es decir, que la repulsión coulombiana electrón-electrón se reemplaza por una repulsión promedio.

Como el operador de Fock (ecuación 2.15) depende de sus funciones propias, la ecuación de HF es no lineal y se resuelve iterativamente mediante el procedimiento llamado método del campo autoconsistente (SCF, *Self Consistent Field*) [7, 8]. La solución de la ecuación (2.14) produce un conjunto de *spin*-orbitales ortonormales  $\Psi_i$  con energías  $\epsilon_i$ . Los  $N$  *spin*-orbitales con las energías más bajas son los ocupados y los *spin*-orbitales restantes del conjunto son los virtuales.

La interpretación física de las soluciones a las ecuaciones de HF está dada por el teorema de Koopmans [9]. Dicho teorema establece que dado un determinante de  $N$  electrones, las energías de los orbitales moleculares ocupados representan el potencial de ionización de un electrón en dicho orbital, mientras que las energías correspondientes a orbitales virtuales representan la afinidad electrónica para la ocupación por un electrón de ese orbital.

### Ecuaciones de Roothaan-Hall

La contribución de Roothaan [10] y Hall [11] fue convertir las ecuaciones íntegro-diferenciales de Hartree-Fock en un conjunto de ecuaciones algebraicas que se pueden resolver por técnicas matriciales estándares. Esto se lleva a cabo introduciendo un conjunto de  $k$  funciones de base espaciales conocidas y expandiendo los orbitales moleculares no conocidos como una combinación lineal de ellas:

$$\Psi_i = \sum_{\mu}^k c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (2.18)$$

Sustituyendo la expansión lineal (2.18) en la ecuación de HF (2.14), la ecuación íntegro-diferencial se convierte en una ecuación matricial de la forma,

$$\sum_{\mu} F_{\mu\nu} c_{\nu a} = \varepsilon_a \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu a} \quad (2.19)$$

donde  $a$  indica el *spin*-orbital. De la ecuación (2.19) se definen dos matrices, la matriz de Fock,  $\mathbf{F}$ , y la matriz de solapamiento,  $\mathbf{S}$ . La matriz  $\mathbf{F}$  es la representación matricial del operador de Fock (ecuación 2.15) y sus elementos de matriz involucran integrales monoelectrónicas y bielectrónicas. El valor de los elementos de la matriz de solapamiento se encuentran en el intervalo  $0 \leq |S_{\mu\nu}| \leq 1$ .

Las ecuaciones de Roothaan-Hall (2.19) se pueden escribir de forma matricial de la siguiente manera:

$$(\mathbf{F}' - \varepsilon) \mathbf{C}' = 0 \quad (2.20)$$

que es la denominada forma canónica de las ecuaciones, la cual se resuelve para  $\mathbf{C}'$  diagonalizando  $\mathbf{F}'$ . Las  $\varepsilon_a$  son los valores propios y los vectores propios representan los orbitales moleculares.

A partir del sistema de ecuaciones (2.20) se aplica el método SCF para resolver el problema iterativamente, al igual que en el método de HF. De esta forma, la energía electrónica más baja está dada por:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^{OA} \sum_{\nu}^{OA} P_{\mu\nu} (h_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (2.21)$$

para OA orbitales atómicos, donde  $\mathbf{P}$  es la matriz densidad.

Como el tamaño del conjunto de funciones de base  $\{\chi_{\mu}\}$  es finito, conjuntos de base mayores rebajan más la energía HF,  $E_0$ , hasta que se alcanza un límite llamado límite de Hartree-Fock. Este límite es la solución exacta de las ecuaciones de HF, correspondiendo a una base de longitud infinita. El principio variacional indica que siempre se obtendrá una energía mayor que la energía en el límite de HF. Los resultados obtenidos con las ecuaciones de Roothaan-Hall son una aproximación a dicho límite.

### Funciones de base

El uso de un conjunto de base adecuado es un requerimiento esencial para el éxito de un estudio teórico. Fundamentalmente se utilizan dos tipos de funciones de base en los cálculos de estructura electrónica:

- a) Los orbitales de tipo Slater (STO, *Slater-Type Orbitals*) [12], que son funciones de la forma:

$$\chi^{STO} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.22)$$

donde  $N$  es la constante de normalización,  $\zeta$  es una constante denominada exponente del orbital, que determina el tamaño del mismo,  $r$  es la distancia

electrón-núcleo,  $n$  es el número cuántico principal e  $Y_{lm}$  es un armónico esférico.

- b) Los orbitales de tipo Gausiano (GTO, *Gaussian-Type Orbitals*) [13], que tienen la forma:

$$\chi^{GTO} = N x^l y^m z^n e^{-\alpha r^2} \quad (2.23)$$

donde  $\alpha$  es una constante que determina la extensión radial de la función y los valores  $l$ ,  $m$  y  $n$  son exponentes positivos que se definen a través de la suma  $L = l + m + n$ .  $L = 0$  define una función tipo  $s$ ,  $L = 1$  una función tipo  $p$ , etc. Con las funciones GTO la evaluación de las integrales moleculares es menos costosa.

Dentro de la clasificación de los conjuntos de base, un conjunto de base mínimo contiene el número mínimo de funciones de base requeridas por cada átomo para describir sus orbitales atómicos. Se usa un orbital STO por cada orbital atómico. Las bases *split valence* usan más de una función para representar un orbital atómico de valencia y solo una para cada orbital interno. Las bases polarizadas son funciones con alto momento angular. Estas se usan para aumentar la flexibilidad y permitir una mayor deformación de la nube electrónica de los átomos en el campo de la molécula. También se pueden usar funciones difusas para los átomos pesados o para los átomos de hidrógeno. Esto permite a los orbitales ocupar una región del espacio más grande, y son útiles en sistemas donde los electrones están lejos de los núcleos. Las bases contraídas se generan combinando un conjunto completo de funciones de base GTO primitivas dentro de un conjunto más pequeño de funciones formando combinaciones lineales fijas. La contracción de las funciones es útil para los orbitales que describen los electrones internos [7, 14]. Las bases de Pople se usan con mucha frecuencia. Algunas de ellas son: STO- $nG$  [15], 3-21 $G$  [16], 6-31 $G$  [17], 6-311 $G$  [18]. A cada uno de estos conjuntos se pueden añadir funciones difusas [19] y de polarización [20].

Otro tipo de funciones son las bases de Orbitales Atómicos Naturales (ANO, *Atomic Natural Orbitals*), los cuales diagonalizan la matriz densidad. En este tipo de funciones se contraen un conjunto grande de primitivas GTO usando orbitales naturales de un cálculo de correlación sobre el átomo libre, generalmente a nivel CISD [21]. Por otro lado, las bases *correlation consistent* (cc) [22] están orientadas a recuperar la energía de correlación electrónica de los electrones de valencia. Estas bases incluyen funciones de polarización por definición. Existen diferentes tamaños de funciones cc en términos del número final de funciones contraídas: cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ, cc-pV5Z y cc-pV6Z (*Double*, *Triple*, *Quadruple*, *Quintuple* y *Sextuple Zeta*, respectivamente). La energía optimizada de los conjuntos de base cc se puede aumentar con funciones difusas [23], las cuales se indican añadiendo el prefijo aug-.

### Métodos de estructura electrónica

Las energías y propiedades de una molécula en diferentes estados electrónicos pueden obtenerse al resolver la ecuación de Schrödinger correspondiente. Los métodos de estructura electrónica se caracterizan por llevar a cabo ciertas aproximaciones para resolver el problema polieletrónico. Los tres métodos mecano-cuánticos más extendidos para calcular las propiedades moleculares son: los métodos *ab initio*, los métodos semiempíricos y el método basado en la teoría del funcional de la densidad.

Los métodos *ab initio*, también llamados de primeros principios, están basados en el formalismo de Hartree-Fock. Usan el Hamiltoniano exacto y no emplean datos experimentales que no sean los valores de las constantes físicas fundamentales. Se distinguen y clasifican en función de la metodología usada para el tratamiento de la corrección de la correlación electrónica.

Los métodos semiempíricos usan un Hamiltoniano más simple que el Hamiltoniano molecular correcto. Estos métodos son versiones simplificadas de la teoría de Hartree-Fock considerando nulas algunas de sus integrales y usando correcciones empíricas, derivadas de datos experimentales, para su evaluación.

El método de la teoría del funcional de la densidad (DFT, *Density Functional Theory*) es una forma alternativa a los métodos *ab initio* para el tratamiento de la correlación electrónica. El punto de partida de la teoría DFT son los teoremas de Hohenberg y Kohn [24]. En el primer teorema se expresa que la energía electrónica del estado fundamental queda totalmente determinada por la densidad electrónica  $\rho$ ; y en el segundo, que existe un principio variacional aplicable con  $\rho$  como parámetro [24].

En particular, en este trabajo interesan los métodos *ab initio* que incluyen el tratamiento de la correlación electrónica.

### 2.1.3. Correlación electrónica

El método HF, descrito en el punto (2.1.2), genera soluciones para la ecuación de Schrödinger en las que la interacción real electrón-electrón se reemplaza por una interacción promedio. Una función de onda HF con un conjunto de base suficientemente grande dará cuenta del  $\sim 99\%$  de la energía total. El  $\sim 1\%$  restante es importante en la descripción de fenómenos de interés químico en los que existe redistribución de electrones. La diferencia entre la energía HF y la energía más baja posible, en el conjunto de base dado, es la energía de correlación electrónica (ECE, *Electron Correlation Energy*),

$$\text{ECE} = \varepsilon_0 - E_0 \quad (2.24)$$

donde  $\epsilon_0$  es la energía exacta de la molécula y  $E_0$  es la energía obtenida si se resolvieran exactamente las ecuaciones de HF (en el límite de Hartree-Fock).

Debido al evidente interés de calcular la energía de correlación electrónica se han desarrollado varios métodos que van más allá del método HF (métodos post Hartree-Fock) que tienen en cuenta la correlación electrónica [14]. Los principales son:

- Interacción de Configuraciones (CI, *Configuration Interaction*)
- Teoría de Perturbaciones (MBPT, *Many-Body Perturbation Theory*)
- Método de *Coupled Cluster* (CC)

Ya que el método HF produce la, energéticamente, mejor función de onda monodeterminantal, para mejorar los resultados el punto de partida debe ser la elección de una función de onda de prueba que contenga más de un determinante de Slater.

## Métodos post Hartree-Fock

### Interacción de Configuraciones

El método CI [25], usa como punto de partida el determinante HF. De éste se van promoviendo electrones desde orbitales moleculares ocupados a orbitales moleculares virtuales, con lo cual se obtienen nuevos determinantes. De acuerdo al número de electrones que se promueven, estos determinantes de Slater son simplemente (S), doblemente (D), triplemente (T), cuádruplemente (Q), etc., excitados, hasta un máximo de  $N$  electrones excitados. La función de onda se puede expresar como una combinación lineal de estos determinantes:

$$\begin{aligned}\Psi_{CI} &= a_0\Psi_{HF} + \sum_S a_S\Psi_S + \sum_D a_D\Psi_D + \sum_T a_T\Psi_T + \cdots \\ &= a_0\Psi_{HF} + \sum_{i=1} a_i\Phi_i\end{aligned}\tag{2.25}$$



donde las  $a$  son coeficientes de la combinación lineal, que se determinan variacionalmente. Esto indica que las energías obtenidas mediante este método no pueden ser más bajas que la energía exacta.

El número total de determinantes de Slater excitados que se pueden generar depende del número de electrones y de funciones de base. Si se incluyen todos los posibles determinantes se tiene una función de onda *full CI*, siendo la mejor función de base posible dentro de las limitaciones del conjunto de base, recobrando el 100% de la correlación electrónica. En la práctica, estos cálculos son muy costosos computacionalmente y se recurre a métodos CI truncados.

El tipo más común de cálculo CI incluye excitaciones simples y dobles, lo que define el nivel CISD, que recupera del 80-90% de la energía de correlación. La inclusión de determinantes triplemente excitados genera el método CISDT, y con determinantes cuádruplemente excitados se tiene el método CISDTQ, el cual da resultados cercanos a un cálculo *full CI*.

Dentro del método CI existen algunas variantes. En el método de campo autoconsistente multiconfiguracional (MCSCF, *Multi-Configuration Self-Consistent Field*) [26], además de calcularse los coeficientes  $a$  de la combinación lineal variacionalmente, como en el procedimiento CI, también se aplican variaciones a los orbitales moleculares. El mayor problema de los métodos MCSCF es seleccionar las configuraciones que se deben incluir en el tratamiento.

Una aproximación para resolver el problema de selección de las configuraciones es el método de campo autoconsistente de espacio activo completo (CASSCF, *Complete Active Space Self-Consistent Field*) [27]. En él se afronta el problema de la elección de las configuraciones realizando una partición en orbitales activos e inactivos. El espacio activo suele estar formado por algunos de los orbitales moleculares ocupados más altos y algunos de los virtuales más bajos. Se introducen en la CI solo

los orbitales activos, y se hace una *full* CI dentro del espacio activo.

### Teoría de Perturbaciones

La Teoría de Perturbaciones resuelve de forma aproximada la ecuación de Schrödinger definiendo un Hamiltoniano que consiste en dos partes: una de orden cero,  $H_0$ , con funciones  $\Phi_i$  y valores propios conocidos  $E_i$ , y una perturbación,  $V$ :

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}_0 + V \\ \hat{H}_0 \Phi_i &= E_i \Phi_i\end{aligned}\tag{2.26}$$

Se introduce un parámetro arbitrario  $0 \leq \lambda \leq 1$  que multiplica a la perturbación, tal que con  $\lambda = 0$  se tiene el sistema sin perturbar y con  $\lambda = 1$  el sistema perturbado. De esta forma, se pueden expresar la función de onda y la energía como expansiones de Taylor en potencias de  $\lambda$ .

Sustituyendo las expansiones en la ecuación de Schrödinger (2.26) e igualando los términos con la misma potencia de  $\lambda$ , ya que son linealmente independientes, la igualdad debe satisfacerse para cada orden  $k$ , obteniendo:

$$\begin{aligned}\text{Orden } 0 \quad (\lambda^0): & \quad (E_0 - \hat{H}_0)\Psi_0 = 0 \\ \text{Orden } 1 \quad (\lambda^1): & \quad (E_0 - \hat{H}_0)\Psi^{(1)} = (V - E^{(1)})\Psi_0 \\ \text{Orden } 2 \quad (\lambda^2): & \quad (E_0 - \hat{H}_0)\Psi^{(2)} = (V - E^{(1)})\Psi^{(1)} - E^{(2)}\Psi_0 \\ & \vdots \\ \text{Orden } k \quad (\lambda^k): & \quad \hat{H}_0\Psi^{(k)} + V\Psi^{(k-1)} = \sum_{i=0}^k E^{(i)}\Psi^{(k-i)}\end{aligned}\tag{2.27}$$

Resolviendo las ecuaciones (2.27) se obtienen correcciones tanto para la energía como para la función de onda, hasta el orden elegido.

Para aplicar la teoría de perturbaciones al cálculo de la correlación electrónica se

debe elegir el Hamiltoniano sin perturbar. La elección más común es tomarlo como una suma de operadores de Fock, lo cual conduce a la teoría de perturbaciones de Møller-Plesset (MP) [28]:

$$\hat{H}_0 = \sum_i f(i) = \sum_i h(i) + \sum_b j_b(i) - k_b(i) \quad (2.28)$$

donde  $f(i)$  es el operador de Fock (monoelectrónico). La perturbación es la diferencia entre el Hamiltoniano exacto no relativista  $\hat{H}$  de la ecuación (2.26) y el Hamiltoniano HF,  $\hat{H}_0$ .

La primera corrección de correlación electrónica comienza a partir de orden 2, ya que el Hamiltoniano  $\hat{H}_1$  es el Hamiltoniano de Hartree-Fock. A partir de ese momento, la función de onda se considera una expansión de determinantes de Slater excitados, de forma análoga a la del método CI. Las expresiones para la energía son:

$$\begin{aligned} E(MP0) &= \sum_{i=1}^{N_{elec}} \epsilon_i \\ E(MP1) &= E_{HF} \\ E(MP2) &= \sum_{i < j}^{OM_O} \sum_{a < b}^{OM_V} \frac{(\langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_a \Psi_b \rangle - \langle \Psi_i \Psi_j | \Psi_b \Psi_a \rangle)}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b} \end{aligned} \quad (2.29)$$

En el método MP2, para la obtención de la energía solo son necesarias las integrales bielectrónicas correspondientes a la combinación de dos orbitales moleculares ocupados,  $OM_O$ , y dos virtuales  $OM_V$ , lo cual lo hace un método accesible en cuestión de costo computacional. MP2 recupera entre 80-90% de la energía de correlación.

Correcciones sucesivas definen los métodos MP3, MP4, etc. MP1, MP2 y MP3 implican el uso de determinantes de Slater biexcitados, MP4 implica el uso de mono, bi, tri y tetraexcitaciones, y así sucesivamente, siendo gradualmente más complejas.

El método MP no es variacional, por lo que debe tenerse en cuenta que el resul-

tado no tiene por qué ser un límite superior a la energía correcta del sistema.

### Método de *Coupled Cluster*.

Entre los métodos no variacionales, el método de *Coupled Cluster* (CC) [29] añade a la función de onda todas las correcciones de un tipo dado (mono (S), bi (D), tri (T), tetra (Q) excitaciones, etc.) para un orden dado (1,2,3,4, etc.), hasta orden infinito del desarrollo en serie. La función de onda se representa como:

$$\Psi_{CC} = e^T \Phi_0 \quad (2.30)$$

donde  $\Phi_0$  es la función de onda HF y el operador  $e^T$  se define mediante el desarrollo en serie de Taylor:

$$e^T = 1 + T + \frac{T^2}{2!} + \frac{T^3}{3!} + \cdots = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{T^k}{k!} \quad (2.31)$$

con el operador de *cluster*,  $T$ , definido como:

$$T = T_1 + T_2 + \cdots + T_N \quad (2.32)$$

donde  $N$  es el número de electrones de la molécula. Los  $T_i$  actuando sobre la función HF de referencia generan una combinación lineal de determinantes de Slater  $i$ -excitados:

$$\begin{aligned} T_1 \Phi_0 &= \sum_i^{OM_O} \sum_a^{OM_V} t_i^a \Phi_i^a \\ T_2 \Phi_0 &= \sum_{i < j}^{OM_O} \sum_{a < b}^{OM_V} t_{ij}^{ab} \Phi_{ij}^{ab} \end{aligned} \quad (2.33)$$

Proyectando la ecuación de Schrödinger de *coupled cluster*,  $\hat{H} e^T \Phi_0 = E e^T \Phi_0$  sobre la función de referencia  $\Phi_0$  y expandiendo el operador  $e^T$  conteniendo solo

operadores mono y bielectrónicos se obtiene:

$$E_{CC} = E_0 + \sum_{i < j}^{OM_O} \sum_{a < b}^{OM_V} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) (\langle \phi_i \phi_j | \phi_a \phi_b \rangle - \langle \phi_i \phi_j | \phi_b \phi_a \rangle) \quad (2.34)$$

De esta forma, la energía de correlación CC está determinada por amplitudes simples y dobles, las cuales corresponden a los determinantes excitados del tipo  $t_{ij...}^{ab...}$  en la ecuación (2.34), y por integrales bielectrónicas sobre los orbitales moleculares.

Si todos los  $T_N$  se incluyeran en  $T$  la función de onda CC sería equivalente a la función de onda *full* CI. En la práctica, se usan aproximaciones de *coupled cluster* truncadas. El nivel más bajo que tiene en cuenta la energía de correlación es el CCD (*Coupled Cluster Doubles*) donde  $T = T_2$ . Usando  $T = T_1 + T_2$  se obtiene un modelo más completo, CCSD (*Coupled Cluster Singles and Doubles*). Se pueden obtener niveles más altos incluyendo  $T_3$  (CCSDT) y  $T_4$  (CCSDTQ) en  $T$ , respectivamente. Éstos últimos requieren un esfuerzo computacional más grande.

#### 2.1.4. Hipersuperficie de energía potencial

En el marco de la aproximación de Born-Oppenheimer, descrita en el punto 2.1.1, el potencial  $V$  para el movimiento de los núcleos queda definido por la energía total de la molécula. Como este potencial depende de las posiciones de los núcleos, se tiene una función de varias variables. La función de potencial  $V$  define lo que se llama superficie, o hipersuperficie, de energía potencial (PES, *Potential Energy Surface*) de la molécula. La PES se puede caracterizar como cualquier otra función,  $f$ , de la forma siguiente.

Dada una función de varias variables  $f(q_1, q_2, \dots, q_n)$ , las derivadas primeras con

respecto a cada una de las variables forman un vector que se denomina gradiente:

$$\nabla f(q_\alpha) = \frac{\partial f(q_\alpha)}{\partial q_\alpha} \quad \forall \alpha \quad \rightarrow \quad \vec{\nabla} = (\nabla_1, \nabla_2, \dots, \nabla_n) \quad (2.35)$$

Matemáticamente, si las primeras derivadas con respecto a todas las variables son cero aparece un punto crítico o punto estacionario:

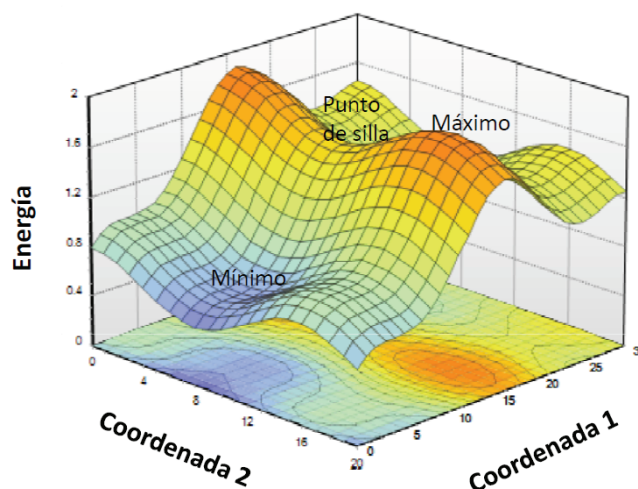
$$\frac{\partial f(q_\alpha)}{\partial q_\alpha} = 0 \quad \forall \alpha \quad (2.36)$$

Por otro lado, las segundas derivadas de la función con respecto a las coordenadas forman una matriz denominada hessiano:

$$h_{\alpha\beta} = \frac{\partial^2 f(q_\alpha)}{\partial q_\alpha \partial q_\beta} \quad \forall \alpha, \beta \quad \rightarrow \quad \mathbf{H} = \begin{bmatrix} h_{11} & h_{12} & \cdots & h_{1n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ h_{n1} & h_{n2} & \cdots & h_{nn} \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

y los puntos críticos se caracterizan por los valores propios del hessiano. La figura 2.1 ilustra los puntos críticos sobre una superficie multidimensional.

Los puntos críticos sobre la superficie pueden ser mínimos, máximos o puntos de silla. Los mínimos son puntos críticos donde el hessiano es definido positivo, es decir, con todos sus valores propios mayores que cero. En una PES pueden aparecer varios mínimos, que se corresponden con estructuras de equilibrio. Un mínimo puede ser un mínimo local, lo que significa que este es el punto más bajo en alguna región limitada de la PES, o puede ser el mínimo global, el punto de energía más bajo en toda la superficie. Los máximos son puntos críticos donde el hessiano es definido negativo, es decir, con todos sus valores propios menores que cero. Al igual que en el caso de los mínimos, se pueden tener varios máximos sobre la PES, de los cuales uno de ellos es el máximo absoluto y los demás son máximos locales. Los puntos de silla son puntos en la superficie que son máximos en algunas direcciones y mínimos en las



**Figura 2.1:** Superficie de energía potencial multidimensional.

demás. Al diagonalizar el hessiano se obtienen valores propios positivos y negativos. En particular, un punto de silla de primer orden, donde el orden indica el número de dimensiones en los cuales el punto de silla es un máximo, se puede corresponder con un estado de transición en un sistema molecular. En este caso, aparece un único valor propio negativo en el hessiano.

La determinación de los puntos mínimos sobre la hipersuperficie de energía potencial es de interés especial en estudios conformacionales y de vibración moleculares, donde los movimientos nucleares alrededor de un mínimo son el objeto de estudio.

Existen muchos algoritmos para encontrar mínimos de una función de varias variables. Si se aplica uno de ellos sobre la función potencial  $V$  este procedimiento se denomina optimización de la geometría o minimización de la energía. Las técnicas de minimización para la localización de mínimos locales y globales se describirán brevemente en la sección 2.3.

## 2.2. Tratamiento de la rotación y vibración moleculares

En esta sección se considera el estudio del movimiento nuclear en sistemas moleculares. El objeto de estudio es la ecuación nuclear de Schrödinger.

En espectroscopia molecular es de gran importancia el tratamiento de los movimientos de vibración y rotación de una molécula para la correcta interpretación de los espectros rotacionales y vibracionales. El uso de la teoría cuántica restringe a la molécula a definir niveles discretos de energía de rotación y vibración. Las diferencias entre los niveles de energía rotacional de las moléculas corresponden a frecuencias que se encuentran en la región de microondas del espectro electromagnético. Las diferencias en las energías de vibración molecular corresponden a las frecuencias del infrarrojo. En esta sección también se incluye una revisión bibliográfica breve en lo que respecta a la construcción de Hamiltonianos de rotación y vibración.

### 2.2.1. Ecuación de Schrödinger nuclear

Considerando los movimientos nucleares de los sistemas poliatómicos, utilizando la aproximación de Born-Oppenheimer (*ver* apartado 2.1.1), el Hamiltoniano nuclear  $\hat{H}_N$  se puede expresar como la suma de la energía cinética nuclear  $\hat{T}_N$  y un término de energía potencial  $V$  que se obtiene resolviendo la ecuación electrónica de Schrödinger (*ver* apartado 2.1.1). La ecuación de Schrödinger nuclear se expresa como:

$$\hat{H}_N \Psi_N = E \Psi_N \quad (2.38)$$

El Hamiltoniano para el movimiento nuclear, omitiendo la traslación, es:

$$\begin{aligned} \hat{H}_N &= \hat{T}_r + \hat{T}_{rv} + [\hat{T}_v + V] \\ \hat{H}_N &\cong \hat{H}_r + \hat{H}_v \end{aligned} \quad (2.39)$$



con

$$\begin{aligned}\hat{H}_r &= \hat{T}_r \\ \hat{H}_v &= \hat{T}_v + V\end{aligned}\tag{2.40}$$

donde los términos  $\hat{T}_r$ ,  $\hat{T}_v$  y  $\hat{T}_{rv}$  son los términos de energía cinética para la rotación, la vibración y la interacción rotación-vibración, y  $V$  es la energía potencial. Los términos  $\hat{T}_v$  y  $V$  dependen de las coordenadas de cada núcleo con relación a los demás, mientras que  $\hat{T}_r$ , no. El término de interacción rotación-vibración,  $\hat{T}_{rv}$  hace que sea complicado de manejar el  $\hat{H}_N$  de una molécula poliatómica, por lo que se realiza la aproximación inicial de omitir este término en la ecuación (2.39). El acoplamiento entre los movimientos de vibración y rotación se tratará en los apartados 2.2.5 y 2.2.6.

Debido a la separación, aproximada, de  $\hat{H}_N$  en dos partes, cada una dependiente de coordenadas distintas, se deduce que  $\Psi_N = \psi_r \cdot \psi_v$ . En consecuencia, la energía molecular es aproximadamente la suma de las energías rotacionales y vibracionales. Para obtener la ecuación de Schrödinger rotacional, en la que se calculan las energías y las funciones de onda rotacionales, se emplea el operador  $\hat{H}_r$ . Análogamente, se usa  $\hat{H}_v$  para obtener las energías y funciones de onda vibracionales. Ambas se pueden tratar por separado para el movimiento rotacional y vibracional, respectivamente:

$$\hat{H}_r \Psi_r = E_r \Psi_r \tag{2.41}$$

$$\hat{H}_v \Psi_v = E_v \Psi_v \tag{2.42}$$

### 2.2.2. Sistemas de coordenadas y ángulos de Euler

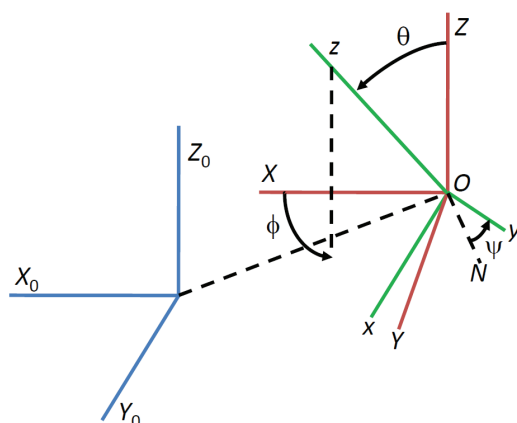
Cuando se construye un Hamiltoniano rotacional, vibracional o rovibracional es necesario definir las posiciones de los núcleos de la molécula respecto a varios sistemas de coordenadas. Primero, se definen las posiciones de los núcleos de la molécula usando un sistema de ejes cartesianos fijos de laboratorio,  $(X_0, Y_0, Z_0)$ . Para

separar el efecto de la traslación, se coloca en el centro de masas de la molécula un conjunto nuevo de ejes fijos en el espacio,  $(X, Y, Z)$ , paralelo al sistema de laboratorio. Además, para introducir las coordenadas rotacionales, se define otro sistema de ejes fijo en la molécula,  $(x, y, z)$ , también referido al centro de masas pero rotando con ella. Los ángulos de Euler  $(\theta, \phi, \psi)$  [30] se usan como coordenadas de rotación, especificando la orientación de los ejes fijos en la molécula respecto a los fijos en el espacio. Esta relación entre sistemas de ejes se obtiene por medio de la matriz de rotación:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos\psi \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \sin\psi & -\cos\psi \sin\phi + \cos\theta \cos\phi \sin\psi & \sin\psi \sin\theta \\ -\sin\psi \cos\phi - \cos\theta \sin\phi \cos\psi & -\sin\psi \sin\phi + \cos\theta \cos\phi \cos\psi & \cos\psi \sin\theta \\ \sin\theta \sin\phi & -\sin\theta \cos\phi & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (2.43)$$

La ecuación (2.43) es una matriz de transformación ortogonal expresada en términos de los ángulos de Euler. Los ángulos de Euler se definen como los tres ángulos de rotación sucesiva para llevar a cabo la transformación de un sistema cartesiano a otro. Así, la matriz  $\mathbf{A}$  (ecuación 2.43) es el producto de tres matrices sucesivas, una matriz de transformación para la rotación a través de cada uno de los ejes;  $x, y, z$ . La secuencia de las rotaciones define la orientación final del sistema de coordenadas, la cual es arbitraria, pudiéndose elegir cualquier eje cartesiano para la rotación inicial. La única limitación es que las otras dos rotaciones sucesivas no se pueden realizar a través del mismo eje. Existen muchas formas de especificar los ángulos de Euler. En este caso se usa la convención en la cual  $\theta$  y  $\phi$  son las coordenadas polares del eje  $z$  en el sistema  $(X, Y, Z)$  y  $\psi$  es un ángulo en el plano  $xy$  midiendo la rotación a través del eje  $z$  en el sentido de las manecillas del reloj [30]. La elección de los ángulos de rotación es arbitraria dentro de los límites  $0 \leq \theta \leq \pi$ ,  $0 \leq \phi \leq 2\pi$  y  $0 \leq \psi \leq 2\pi$ . La figura 2.2 muestra los sistemas de coordenadas y la definición de los ángulos de Euler.

Los ejes de rotación más apropiados en el tratamiento de un cuerpo rígido son los que coinciden con los ejes principales de inercia. Sin embargo, en una molécu-



**Figura 2.2:** Ejes de coordenadas y ángulos de Euler.

la no-rígida el tratamiento es más complejo. En este caso, se introducen condiciones, conocidas como condiciones de Eckart [31], para que las vibraciones se puedan tratar en términos de las coordenadas del sistema de ejes en movimiento, como si la molécula no rotara ni se trasladara [32].

### 2.2.3. Descripción de la rotación molecular

La rotación molecular es el movimiento de los núcleos como un todo con respecto a un sistema de ejes no giratorio con origen en el centro de masas de la molécula, el cual se traslada con ella. En este punto, el objetivo es la resolución de la ecuación de Schrödinger rotacional, ecuación (2.41).

La aproximación más simple para el tratamiento de la parte puramente rotacional del Hamiltoniano de rotación-vibración es la aproximación del rotor rígido [33]. El tratamiento comienza definiendo el operador de momento angular  $J$  con componentes  $(J_x, J_y, J_z)$  a lo largo del sistema de ejes fijo en la molécula  $(x, y, z)$  (ver figura 2.2). Los

componentes de  $J$  cumplen las relaciones de conmutación:

$$\begin{aligned} [J_x, J_y] &= -i\hbar J_z, & [J_y, J_z] &= -i\hbar J_x, & [J_x, J_z] &= -i\hbar J_y, \\ [J_z, J_{\pm}^m] &= \mp \hbar J_{\pm}^m, & \text{donde } J_{\pm}^m &= J_x \pm iJ_y \end{aligned} \quad (2.44)$$

Los operadores  $J_{\pm}^m$  son operadores escalera para las funciones propias de  $J_z$ ;  $J_+^m$  las disminuye en  $\hbar$  y  $J_-^m$  las aumenta en  $\hbar$ .

El operador Hamiltoniano en la aproximación del rotor rígido, tiene la forma:

$$\hat{H}_r = \frac{1}{2} \left( \frac{J_x^2}{I_{xx}} + \frac{J_y^2}{I_{yy}} + \frac{J_z^2}{I_{zz}} \right) \quad (2.45)$$

donde  $I_{xx}$ ,  $I_{yy}$  e  $I_{zz}$  son los momentos principales de inercia. Los rotores se clasifican de acuerdo a las relaciones entre ellos:

trompo esférico:	$I_{xx} = I_{yy} = I_{zz}$	
trompo lineal:	$I_{xx} = I_{yy}, I_{zz} = 0$	
trompo simétrico alargado:	$I_{xx} = I_{yy} > I_{zz}$	(2.46)
trompo simétrico achatado:	$I_{xx} = I_{yy} < I_{zz}$	
trompo asimétrico:	$I_{xx} \neq I_{yy} \neq I_{zz}$	

Usando las relaciones de la ecuación (2.44) y aplicando los operadores de cada uno de los componentes de momento angular sobre el conjunto común de funciones propias  $|J, k, m\rangle$ , donde:

$$\begin{aligned} J &= 0, 1, 2, \dots, \\ k &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J \end{aligned} \quad (2.47)$$

se pueden obtener los elementos de matriz diferentes de cero de los operadores de momento angular [34, 35]. Los elementos de matriz de  $J_x^2$ ,  $J_y^2$ ,  $J_z^2$ , para la rotación

pura se obtienen como [35]:

$$\begin{aligned}
 \langle J, k, m | J_x^2 | J, k, m \rangle &= \langle J, k, m | J_y^2 | J, k, m \rangle = (\hbar^2/2)(J^2 + J - k^2) \\
 \langle J, k, m | J_x^2 | J, k+2, m \rangle &= \langle J, k, m | J_y^2 | J, k+2, m \rangle \\
 &= (\hbar^2/4)[(J-k-1)(J-k)(J+k+1)(J+k+2)]^{1/2} \\
 \langle J, k, m | J_z^2 | J, k, m \rangle &= (\hbar^2)k^2
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

En el caso general, y usando las ecuaciones (2.48), los elementos de matriz diferentes de cero de  $\hat{H}_r$  en la representación  $|J, k, m\rangle$  son:

$$\langle J, k, m | \hat{H}_r | J, k, m \rangle = \frac{\hbar^2}{4} \left\{ \left( \frac{1}{I_{xx}} + \frac{1}{I_{yy}} \right) [J(J+1) - k^2] + \frac{2k^2}{I_{zz}} \right\} \tag{2.49}$$

$$\begin{aligned}
 \langle J, k, m | \hat{H}_r | J, k \pm 2, m \rangle &= \frac{\hbar^2}{8} \left( \frac{1}{I_{xx}} - \frac{1}{I_{yy}} \right) [J(J+1) - k(k \pm 1)]^{1/2} \\
 &\quad [J(J+1) - (k \pm 1)(k \pm 2)]^{1/2}
 \end{aligned} \tag{2.50}$$

donde la ecuación (2.49) es la expresión para los elementos de matriz diagonales y la ecuación (2.50) para los elementos no diagonales. Es posible obtener fórmulas cerradas para las energías de los niveles rotacionales, por ejemplo:

$$\begin{aligned}
 \text{Para trompo lineal:} \quad E_r &= B[J(J+1) - k^2] \\
 \text{Para trompo esférico:} \quad E_r &= BJ(J+1) \\
 \text{Para trompo simétrico alargado:} \quad E_r &= BJ(J+1) + (A-B)k^2 \\
 \text{Para trompo simétrico achatado:} \quad E_r &= BJ(J+1) + (C-B)k^2
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

donde  $A$ ,  $B$  y  $C$  son las constantes rotacionales moleculares,

$$A = h/(8\pi^2 c I_{xx}), \quad B = h/(8\pi^2 c I_{yy}), \quad C = h/(8\pi^2 c I_{zz}) \tag{2.52}$$

expresadas en  $\text{cm}^{-1}$ , siendo  $c$  la velocidad de la luz.

Por otro lado, los niveles de energía para un trompo asimétrico se expresan como:

$$E_r = \frac{A+C}{2} J(J+1) + \frac{A-C}{2} E(\chi) \tag{2.53}$$

donde  $\chi$  es un parámetro de asimetría:

$$\chi = (2B - A - C)/(A - C) \quad (2.54)$$

y  $E(\chi)$  son los valores propios del operador de rotor rígido, cuyas constantes rotacionales son 1,  $\chi$ , -1. El parámetro de asimetría  $\chi$  toma valores de  $-1 \leq \chi \leq +1$ . Un valor de  $\chi = -1$  corresponde al caso límite de un trompo simétrico alargado ( $B = C$ ), mientras que  $\chi = +1$  corresponde al caso límite de un trompo simétrico achatado ( $A = B$ ). Para obtener los valores  $E(\chi)$  podemos resolver variacionalmente el Hamiltoniano usando las expresiones (2.49) y (2.50).

#### 2.2.4. Descripción de la vibración molecular

La vibración molecular es el movimiento de los núcleos unos con respecto a otros en la molécula. Las vibraciones moleculares se caracterizan por espectroscopia infrarroja y por espectroscopia raman. Por medio de modelos teóricos mecano-cuánticos se pueden estudiar los movimientos de vibración molecular con gran precisión. La teoría de grupos y la simetría molecular simplifican la determinación de las posibles vibraciones moleculares. En este punto, el objetivo es describir el tratamiento para la resolución de la ecuación de Schrödinger vibracional (*ver* ecuación 2.42).

#### Aproximación armónica

El modelo más sencillo para describir los movimientos vibracionales de pequeña amplitud de una molécula, alrededor de su geometría de equilibrio, es el modelo armónico [32,36]. La aproximación armónica considera el potencial como función de las coordenadas de desplazamiento,  $(\Delta X_1, \Delta X_2, \dots, \Delta X_{3N})$ . Expandiendo el potencial

en serie de Taylor alrededor de la posición de equilibrio, la aproximación armónica se limita a la forma cuadrática del mismo:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \sum_{j=1}^{3N} K_{ij} \Delta X_i \Delta X_j \quad (2.55)$$

donde las  $K_{ij}$  son las constantes de fuerza definidas como:

$$K_{ij} = \left( \frac{\partial^2 V}{\partial \Delta X_i \partial \Delta X_j} \right)_0 \quad (2.56)$$

El conjunto  $\{K_{ij}\}$  define el campo de fuerzas del sistema. Por otro lado, la energía cinética está dada por:

$$2T = \sum_{i=1}^{3N} m_i \dot{\Delta X}_i^2 \quad (2.57)$$

Las ecuaciones (2.55) y (2.57) se expresan en notación matricial como:

$$2V = \Delta \dot{\mathbf{X}}^T \cdot \mathbf{K}_x \cdot \Delta \mathbf{X} \quad (2.58)$$

$$2T = \Delta \dot{\mathbf{X}}^T \cdot \mathbf{M} \cdot \Delta \dot{\mathbf{X}} \quad (2.59)$$

Introduciendo las coordenadas ponderadas por masa,  $q_i = \Delta X_i m_i^{1/2}$ , las expresiones para la energía potencial y cinética toman la forma:

$$2V = \dot{\mathbf{q}}^T \cdot \mathbf{K}_q \cdot \dot{\mathbf{q}} \quad (2.60)$$

$$2T = \dot{\mathbf{q}}^T \cdot \mathbf{I} \cdot \dot{\mathbf{q}} \quad (2.61)$$

respectivamente, donde la matriz de términos cinéticos es la unidad,  $\mathbf{I}$ . Usando (2.60) y (2.61) las ecuaciones de movimiento se transforman en un conjunto de ecuaciones lineales, en el que el determinante secular debe ser igual a cero para obtener una solución distinta de la trivial:

$$|\mathbf{K}_q - \lambda \mathbf{I}| = 0 \quad (2.62)$$

La resolución del determinante es equivalente a una diagonalización, donde las incógnitas  $\lambda$  aparecen en la diagonal del determinante. La solución a estas ecuaciones son  $3N$  valores propios  $\lambda$ :

$$\lambda = 4\pi^2 \nu^2 \quad (2.63)$$

Estas  $\lambda$  se denominan modos normales o fundamentales, cuya frecuencia es  $\nu$ . Con las coordenadas ponderadas por masa se simplifica la parte cinética, pero no se han separado las variables, puesto que  $\mathbf{K}$  no es diagonal.

Si se introducen las coordenadas normales, como combinaciones lineales de las coordenadas ponderadas por masa,  $\mathbf{Q} = \mathbf{L}\mathbf{q}$ , la energía potencial y la energía cinética se pueden expresar como:

$$2V = \dot{\mathbf{Q}}^T [(\mathbf{L}^{-1})^T \mathbf{K}_q (\mathbf{L}^{-1})] \dot{\mathbf{Q}} \quad (2.64)$$

$$2T = \dot{\mathbf{Q}}^T \mathbf{I} \dot{\mathbf{Q}} \quad (2.65)$$

El tratamiento en coordenadas normales permite la separación de variables, y las frecuencias normales son:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\mathbf{K}_{Q_i}} \quad (2.66)$$

Para realizar la transformación a la forma mecano-cuántica se introduce el momento generalizado,  $P = \dot{\mathbf{Q}}$ . Así, el operador Hamiltoniano queda como:

$$\hat{H}_v = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N} \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + K_{Q_i} Q_i^2 \right) \quad (2.67)$$

y la energía de vibración se expresa como:

$$E_v = \sum_{i=1}^{3N-6} h\nu_i (v_i + 1/2) \quad (2.68)$$



donde  $v_i$  es el número cuántico vibracional del  $i$ -ésimo modo normal. La función de onda es:

$$\psi_v = \psi_1(v_1) \cdot \psi_2(v_2) \cdots \psi_{3N-6}(v_{3N-6}) \quad (2.69)$$

Esto es, cada estado se identifica por  $3N-6$  números cuánticos de oscilador armónico  $(v_1, \dots, v_{3N-6})$ .

Un conjunto útil de  $3N-6$  ( $3N-5$ ) coordenadas para definir el movimiento intramolecular son las coordenadas internas, representando los desplazamientos nucleares de los valores de equilibrio. Las expresiones de la energía potencial y la energía cinética, respectivamente, en términos de coordenadas internas,  $\mathbf{R}$ , son:

$$2V = \mathbf{R}^T \mathbf{F} \mathbf{R} \quad (2.70)$$

$$2T = \dot{\mathbf{R}}^T \mathbf{G}^{-1} \dot{\mathbf{R}} \quad (2.71)$$

donde  $\mathbf{F}$  es la matriz de constantes de fuerza y la matriz  $\mathbf{G}$  resulta de una transformación lineal  $\mathbf{G} = \mathbf{B} \mathbf{B}^T$ , donde la matriz  $\mathbf{B}$  relaciona las coordenadas internas con las coordenadas cartesianas de desplazamiento [37]. En este formalismo el determinante secular,  $|\mathbf{G} \mathbf{F} - \lambda \mathbf{I}| = 0$ , se resuelve diagonalizando el producto  $\mathbf{G} \cdot \mathbf{F}$  para obtener las frecuencias. Este procedimiento es el método de las matrices  $\mathbf{F}$  y  $\mathbf{G}$  de Wilson [32].

Por otro lado, las coordenadas de simetría son una combinación lineal de coordenadas internas. Estas son coordenadas de simetría adaptada a las representaciones irreducibles del grupo puntual de la molécula. Las energías potencial y cinética en términos de coordenadas de simetría pueden expresarse como:

$$2V = \mathbf{S}^T \mathbf{F}_S \mathbf{S} \quad (2.72)$$

$$2T = \dot{\mathbf{S}}^T \mathbf{G}_S^T \dot{\mathbf{S}} \quad (2.73)$$

La resolución de las ecuaciones (2.72) y (2.73) conduce, como en el caso de las coordenadas internas, al método de matrices  $\mathbf{F}$  y  $\mathbf{G}$ , pero en coordenadas de simetría, obteniéndose el determinante secular  $|\mathbf{G}_S \mathbf{F}_S - \lambda \mathbf{I}| = 0$ .

La ventaja de usar coordenadas de simetría es que tanto la energía potencial como la cinética están organizadas en bloques y factorizadas, por simetría, lo cual simplifica el tratamiento. Además, las vibraciones quedan automáticamente clasificadas por simetría. Otra ventaja del uso de la simetría está en la aplicación de las reglas de selección para las transiciones de vibración [38].

Para una transición infrarroja las reglas de selección se determinan por los valores de las integrales:

$$\int \psi_{v'}^* \mu_g \psi_{v''} d\tau_v \quad (2.74)$$

donde  $g = x, y, z$ ,  $\mu_g$  es uno de los componentes del momento dipolar eléctrico y  $\psi_{v'}^*$  y  $\psi_{v''}$  son las funciones de onda para los estados vibracionales  $v'$  y  $v''$ , respectivamente. La regla para que las transiciones estén permitidas, es decir, que las integrales sean distintas de cero, es que el triple producto directo de las especies de simetría de  $\psi_{v'}^*$ ,  $\mu_g$  y  $\psi_{v''}$  contenga la representación totalmente simétrica.

### Aproximación anarmónica

En la aproximación armónica, el desarrollo de la energía potencial del sistema conserva solamente los términos de segundo orden. Sin embargo, los niveles vibracionales de la ecuación (2.68) son aproximados, ya que los términos anarmónicos de orden superior (cúbicos, cuárticos, ...) pueden tener influencia. Un modelo anarmónico ampliamente utilizado es el Hamiltoniano de Watson.

El Hamiltoniano de Watson [39] en coordenadas normales, basado en los traba-

jos de Wilson y Howard [40], y de Darling y Dennison [41], es útil para el tratamiento de moléculas semi-rígidas con energías vibracionales bajas. La representación del Hamiltoniano de rotación-vibración en su forma compacta, conocida como Watsoniano, tiene la forma,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\mu^{\frac{1}{4}} \sum_{\delta, \kappa=x,y,z} (J_{\kappa} - j_{\kappa})\mu^{-\frac{1}{2}} I'_{\kappa\delta}{}^{-1} (J_{\delta} - j_{\delta})\mu^{\frac{1}{4}} + \frac{1}{2}\mu^{\frac{1}{4}} \sum_k P_k \mu^{-\frac{1}{2}} P_k \mu^{\frac{1}{4}} + V(Q_k) \quad (2.75)$$

donde los  $J$  son componentes del momento angular de rotación y los  $P$  son componentes del momento conjugado vibracional.  $\mu$  es la inversa del determinante del tensor de inercia modificado  $I'$ , el cual involucra el tensor de inercia  $I_0$  asociado con la configuración de referencia.  $\kappa=\delta=x,y,z$  y  $k=1, \dots, (3N-6)$ . Finalmente,  $V(Q_k)$  es el potencial.

La ecuación (2.75) se obtiene aplicando los conmutadores de  $J_{\kappa}$  solamente a las partes de la matriz  $\mathbf{G}$  y su determinante  $g$  que dependen de los ángulos de Euler. Usando el conmutador,

$$[P_k, \mu^a] = a\mu^{a-1}(P_k\mu) \quad (2.76)$$

se obtiene la parte vibracional del Hamiltoniano de Watson, la cual se expresa como:

$$\hat{H}_v = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + V(Q_i) + U_3 + U_4 \quad (2.77)$$

donde los términos  $U_3$  y  $U_4$  dependen solamente de las coordenadas normales y de sus momentos conjugados, y representan contribuciones adicionales a la energía potencial  $V$ .

La parte rotacional del Hamiltoniano involucra los diferentes operadores de momento angular. Debido a que los operadores para el momento angular total solamente

actúan sobre los ángulos de Euler, conmutan con la inversa del tensor de inercia modificado,  $I'$ , y con los componentes del momento angular vibracional  $P_k$ . Usando los conmutadores,

$$[j_\kappa, \mu^a] = -2a\mu^a I''^{-1} [j_\kappa, I''] \quad (2.78)$$

se obtiene el Hamiltoniano rotacional:

$$\hat{H}_r = \frac{1}{2} \sum_{\kappa\delta} (J_\kappa - j_\kappa) I'_{\kappa\delta}{}^{-1} (J_\delta - j_\delta) + U_1 + U_2 \quad (2.79)$$

Las contribuciones  $U_1$  y  $U_2$  involucran los conmutadores entre los componentes del momento angular vibracional y el determinante de la matriz  $I''$ . Aplicando las reglas para la diferenciación de determinantes, Watson demostró que la suma de los cuatro términos  $U_i$  es proporcional a la traza de la inversa del tensor de inercia [42]:

$$U(Q_k) = U_1 + U_2 + U_3 + U_4 = -\frac{\hbar^2}{8} \sum_{\kappa} I'_{\kappa\kappa}{}^{-1} \quad (2.80)$$

En el caso de moléculas semi-rígidas, el término  $U$  se observa como un cambio constante en los niveles de energía, el cual sólo se puede detectar espectroscópicamente en experimentos de muy alta resolución. Sin embargo, estos términos son importantes para moléculas con movimientos de gran amplitud [43].

Del Hamiltoniano de Watson se puede derivar un Hamiltoniano de orden cero,  $H_0$ , y diferentes términos de corrección:  $\hat{H} = H_0 + H_{cent} + H_{cor} + H_{anar}$ , que corresponden a la distorsión centrífuga, el acoplamiento de Coriolis y la anarmonicidad del potencial, respectivamente. Las contribuciones de orden alto, como los términos cúbicos y cuárticos, son responsables de los acoplamientos anarmónicos entre diferentes modos.

Incluyendo los términos anarmónicos, la expresión de la energía vibracional se

escribe como:

$$\frac{1}{hc} E_v = x_0 + \sum_{i=1}^{3N-6} x_i (v_i + 1/2) + \sum_{i=1}^l \sum_{l=1}^{3N-6} x_{il} (v_i + 1/2)(v_l + 1/2) \quad (2.81)$$

donde los términos del tipo  $x_{il} (v_i + 1/2)(v_l + 1/2)$  surgen del efecto de los términos anarmónicos en  $V$ .

### 2.2.5. Hamiltoniano de rotación-vibración

Cuando se construye un Hamiltoniano molecular de rotación-vibración se siguen una serie de pasos [32, 33]. Primero, se definen las posiciones de los núcleos de la molécula respecto a un conjunto de ejes fijos en el laboratorio, en el espacio y en la molécula, como se indicó en el apartado 2.2.2. El siguiente paso es definir un conjunto de coordenadas vibracionales para los núcleos en la molécula. Estas coordenadas deben ser invariantes bajo la traslación y la rotación. De esta forma, la función potencial solo depende de estas coordenadas. Este procedimiento simplifica la resolución del Hamiltoniano de rotación-vibración.

El Hamiltoniano de rotación-vibración más simple para tratar movimientos de muy pequeña amplitud se basa en la aproximación del rotor rígido para la parte rotacional (*ver* apartado 2.2.3) y la aproximación del oscilador armónico para la parte vibracional (*ver* apartado 2.2.4). Dicho Hamiltoniano tiene la siguiente forma:

$$\hat{H}_{rv} = \underbrace{\frac{1}{2} \left( \frac{J_x^2}{I_{xx}} + \frac{J_y^2}{I_{yy}} + \frac{J_z^2}{I_{zz}} \right)}_{\hat{H}_r} + \underbrace{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \left( -\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + K_{Q_i} Q_i^2 \right)}_{\hat{H}_v} \quad (2.82)$$

donde  $\hat{H}_r$  es el Hamiltoniano del rotor rígido (ecuación 2.45) y  $\hat{H}_v$  es el Hamiltoniano del oscilador armónico (ecuación 2.67). Sin embargo, el Hamiltoniano de la

expresión (2.82) no describe de forma adecuada la interacción rotación-vibración o los sistemas moleculares que presentan barreras de energía separando estructuras de equilibrio equivalentes (o no) por simetría. Estas moléculas son no-rígidas y se caracterizan por experimentar movimientos de gran amplitud como inversiones, rotaciones internas o distorsiones de anillo.

Como mostraron Meyer y Günthard [44], y Pickett [45], el Hamiltoniano general rovibracional se puede obtener en coordenadas curvilíneas arbitrarias de la forma siguiente. La energía cinética clásica para una molécula con  $N$  átomos en términos de un conjunto apropiado de coordenadas vibracionales,  $q$ , se expresa como:

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} \dot{R}_{\alpha} \dot{R}_{\alpha} \quad (2.83)$$

con

$$\dot{R}_{\alpha} = V + A^{-1} \cdot (\omega \times r_{\alpha}) + \left( \sum_{i=1}^{3N-6} \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial q_i} \frac{\partial q_i}{\partial t} \right) \quad (2.84)$$

donde  $V$  es la velocidad del centro de masas,  $A$  es la matriz de rotación ortogonal que relaciona el conjunto de ejes fijo en la molécula con los ejes fijos en el espacio,  $\omega$  es la velocidad angular de los ejes fijos en la molécula,  $r_{\alpha}$  es el vector de posición del átomo  $\alpha$ -ésimo en las coordenadas de rotación conectadas al centro de masas, y las  $q_i$  son las coordenadas vibracionales. El tercer término de la ecuación (2.84) no depende del sistema de coordenadas seleccionado. Despreciando el efecto de la traslación, la ecuación (2.83), en términos del momento conjugado con respecto a la rotación,  $\mathbf{P} = (\partial T / \partial \omega)$ , y del momento conjugado con respecto al cambio de las coordenadas vibracionales,  $\mathbf{p} = (\partial T / \partial \dot{q})$ , se expresa en notación matricial como [45–48]:

$$2T = (\mathbf{P}^T, \mathbf{p}^T) \mathbf{G} \begin{pmatrix} \mathbf{P} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} \quad (2.85)$$

donde  $\mathbf{G}$  es la matriz rovibracional

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{X} \\ \mathbf{X}^T & \mathbf{Y} \end{pmatrix}^{-1} \quad (2.86)$$

En esta expresión,  $\mathbf{I}$  representa el tensor de inercia, es decir, la contribución de la rotación pura,  $\mathbf{Y}$  corresponde a la contribución de la vibración pura y  $\mathbf{X}$  es la interacción rotación-vibración (término de Coriolis). Los elementos de estas matrices se obtienen de la geometría molecular como:

$$\begin{aligned} I_{ij} &= - \sum_{\alpha}^n m_{\alpha} r_{\alpha i} r_{\alpha j} \\ I_{ii} &= \sum_{\alpha}^n m_{\alpha} [(r_{\alpha})^2 - (r_{\alpha i})^2] \\ X_{ij} &= \sum_{\alpha}^n m_{\alpha} \left[ r_{\alpha} \times \left( \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial q_i} \right) \right]_j \\ Y_{ij} &= \sum_{\alpha}^n m_{\alpha} \left( \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial q_i} \right) \cdot \left( \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial q_j} \right) \end{aligned} \quad (2.87)$$

donde  $m_{\alpha}$  es la masa del átomo  $\alpha$  y  $r_{\alpha}$  es un vector desde el centro de masas de la molécula al átomo  $\alpha$ . Aplicando la transformación de Podolsky [49] para obtener la forma mecano-cuántica de  $T$ , se tiene:

$$\begin{aligned} \hat{T} &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=6}^{3N} \sum_{j=6}^{3N} \frac{\partial}{\partial q_i} \left( g_{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} \right) + \\ &\left. \begin{aligned} &\frac{\hbar^2}{8} \sum_{i=6}^{3N} \sum_{j=6}^{3N} \left[ \frac{\partial}{\partial q_i} g_{ij} \left( \frac{\partial \ln g}{\partial q_j} \right) - \left( \frac{\partial \ln g}{\partial q_i} \right) g_{ij} \frac{\partial}{\partial q_j} \right] \\ &+ \frac{\hbar^2}{32} \sum_{i=6}^{3N} \sum_{j=6}^{3N} \left( \frac{\partial \ln g}{\partial q_i} \right) g_{ij} \left( \frac{\partial \ln g}{\partial q_j} \right) \end{aligned} \right\} U \end{aligned} \quad (2.88)$$

donde los  $g_{ij}$  representan los elementos de la matriz  $\mathbf{G}$ ,  $g$  es su determinante y las  $q$  son las coordenadas vibracionales. El segundo y tercer términos de la ecuación (2.88) son considerados como un pseudopotencial  $U$ , el cual es pequeño y generalmente se

considera dentro de la función potencial. Despreciando el término  $U$ , la ecuación (2.88) se reduce a:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=6}^{3N} \sum_{j=6}^{3N} \left[ g_{ij} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} + \left( \frac{\partial g_{ij}}{\partial q_i} \right) \frac{\partial}{\partial q_j} \right] \quad (2.89)$$

Después de calcular la matriz  $\mathbf{G}$ , se obtienen los términos cinéticos rotacionales, vibracionales y de rotación-vibración. Por lo tanto, la matriz  $\mathbf{G}$  proporciona toda la información necesaria para construir cualquier Hamiltoniano rovibracional, con excepción de la función de potencial. Esta expresión está definida para el conjunto completo de las  $3N-6$  ( $3N-5$ ) vibraciones. Sin embargo, las vibraciones de gran amplitud generalmente tienen bajas frecuencias, y en una primera aproximación son separables del resto de vibraciones. De esta forma, la ecuación (2.89) se usa generalmente para el estudio de movimientos de gran amplitud, mientras que las otras vibraciones se describen por los métodos mencionados en el apartado 2.2.4.

Usando la ecuación (2.89) y la función potencial  $V(q)$ , que depende de las coordenadas vibracionales, el Hamiltoniano nuclear mecano-cuántico para vibraciones de gran amplitud (anarmónicas), para un sistema molecular con  $N$  átomos, está dado por la expresión:

$$\hat{H}_{rv} = -\sum_{i=6}^{3N} \sum_{j=6}^{3N} \left[ B_{ij} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} + \left( \frac{\partial B_{ij}}{\partial q_i} \frac{\partial}{\partial q_j} \right) \right] + V(q) \quad (2.90)$$

donde las  $B_{ij}$  se definen como:

$$B_{ij} = \left( \frac{\hbar^2}{2} \right) g_{ij} \quad (2.91)$$

Para expresar el término de energía cinética  $B_{ij}$  y el potencial  $V$  como una función de las  $3N-6$  ( $3N-5$ ) vibraciones de gran amplitud se pueden usar series de Fourier en



el caso de coordenadas periódicas [50–57], funciones gaussianas de Coon [57, 58], funciones de Lorentz [59] o series de Taylor [55, 56] para el resto:

$$B_{ij} = \sum_k^{N_B} B_{ijk}^0 t_k(q_1, \dots, q_{3N-6}), \quad (2.92)$$

$$V = \sum_k^{N_V} V_k^0 t_k(q_1, \dots, q_{3N-6}), \quad (2.93)$$

con

$$t_k = \prod_k^n f(\alpha_k), \quad (2.94)$$

donde  $N_B$  y  $N_V$  son el número de términos en las expansiones para las funciones cinética y potencial, respectivamente, y los  $f(\alpha_k)$  representan términos de la serie.

La función de onda de prueba  $\psi$  tiene la forma:

$$\psi = \sum_i^{N_F} c_i \varphi_i, \quad (2.95)$$

con

$$\varphi_i = \prod_j^n f_{ij}, \quad (2.96)$$

donde  $N_F$  es el número de funciones base,  $n$  el número de vibraciones de gran amplitud y las  $f_{ij}$  son las funciones de onda normalizadas. Dichas funciones deben satisfacer las condiciones de contorno del problema, por ejemplo, las funciones normalizadas del rotor libre [50–56] o del oscilador armónico [55, 56].

La ecuación de Schrödinger puede resolverse por el método variacional [50], conduciendo a la ecuación secular  $\mathbf{H}\mathbf{C} = E\mathbf{C}$  donde  $\mathbf{C}$  es la matriz de los coeficientes  $c_i$  y  $\mathbf{H}$  es la matriz Hamiltoniano cuyos elementos son:

$$h_{mn} = \langle \varphi_m | \hat{T} | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle \quad (2.97)$$

Sustituyendo las ecuaciones del operador de energía cinética (2.89), la expansión de los términos cinéticos (2.92) y la expansión de las funciones de onda (2.95), se obtienen las integrales de la parte cinética de la ecuación (2.97) como:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m | \hat{T} | \varphi_n \rangle = & \sum_{i=6}^{3N} \sum_{j=6}^{3N} \sum_{k=1}^{N_B} B_{ijk}^0 (\langle f_{mi} | f_{ijk} | f'_{ni} \rangle \langle f_{mj} | f_{ijk} | f'_{nj} \rangle \\ & + \langle f_{mi} | f'_{ijk} | f_{ni} \rangle \langle f_{mj} | f_{ijk} | f'_{nj} \rangle) \prod_{p \neq i,j}^n \langle f_{mp} | f_{ijk} | f_{np} \rangle \end{aligned} \quad (2.98)$$

para  $i \neq j$ , mientras que para  $i = j$  se tiene:

$$\begin{aligned} \langle \varphi_m | \hat{T} | \varphi_n \rangle = & \sum_{i=6}^{3N} \sum_{k=1}^{N_B} (B_{iik}^0 (\langle f_{mi} | f_{iik} | f''_{ni} \rangle \\ & + \langle f_{mi} | f'_{iik} | f'_{ni} \rangle) \prod_{p \neq i}^n \langle f_{mp} | f_{iik} | f_{np} \rangle) \end{aligned} \quad (2.99)$$

Las integrales de la parte potencial de la ecuación (2.97) se obtienen sustituyendo las ecuaciones de la expansión del potencial (2.93) y la expansión de las funciones de onda (2.95), como:

$$\langle \varphi_m | \hat{V} | \varphi_n \rangle = \sum_{i=1}^{N_V} V_i^0 \prod_p^n \langle f_{mp} | f_{ip} | f_{np} \rangle \quad (2.100)$$

obteniendo así los niveles de energía vibracional, donde  $\varphi_m$  y  $\varphi_n$  son las funciones de onda de los estados vibracionales  $m$  y  $n$ .

Las intensidades relativas de las transiciones se obtienen por la expresión [50, 51]:

$$I \propto (P_n - P_m) \mu_{nm}^2 \quad (2.101)$$

donde  $P$  son las poblaciones de cada estado vibracional calculadas de la distribución de Boltzmann:

$$P_n = \frac{e^{-\epsilon_n/kT}}{\sum_i^{N_F} e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (2.102)$$

y los elementos de matriz del momento dipolar de transición son:

$$\mu_{nm} = \sum_i^{N_F} \sum_j^{N_\mu} \sum_l^{N_F} c_{ln} c_{lm} \mu_j^0 \prod_p^n \langle f_{ip} | f_{jp} | f_{lp} \rangle \quad (2.103)$$

donde  $N_F$  es el número de funciones base,  $c_{ln}$  y  $c_{lm}$  son los coeficientes de la función de onda y  $N_\mu$  es el número de términos  $f_{kj}$  en la expansión:

$$\mu = \sum_j^{N_\mu} \mu_j^0 \prod_k^n f_{kj} \quad (2.104)$$

Existe una extensa variedad de estudios teóricos que tratan con sistemas que dependen de movimientos vibracionales de gran amplitud, basados en la metodología de Harthcock y Laane [47, 48]. En ellos se han construido Hamiltonianos de vibración o de rotación-vibración, ecuación (2.90), para sistemas moleculares no-rígidos de diferente complejidad. Estos Hamiltonianos pueden depender de una sola coordenada vibracional (modelo monodimensional), ya sea torsional [56, 59–72], de tipo *wagging* o aleteo [72], de tipo *bending* o flexión [72], o de inversión [54, 73]. También se han construido modelos que dependen de dos coordenadas vibracionales acopladas (modelo bidimensional), a saber, modelos para una doble torsión [74–93], involucrando coordenadas de torsión + *wagging* [50–54, 56, 57, 84, 94–102], de torsión + *bending* [56, 102], de torsión + inversión [59], de *wagging* + *bending* [72, 84, 99], de torsión + *stretching* o alargamiento [102], o de distorsión de anillo + *wagging* [103]. Estudios de modelos vibracionales que dependen de tres coordenadas anarmónicas acopladas (modelo tridimensional) también han sido realizados por varios autores, por ejemplo, involucrando tres coordenadas de torsión [72, 104–106], coordenadas de torsión + *wagging* + *bending* [55, 107], de doble torsión + *wagging* [108, 109], o de doble torsión + *bending* [84, 87, 110, 111]. Por último, se encuentran también en la literatura algunos modelos dependientes de más coordenadas de vibración (modelo  $n$ -dimensional), como el modelo en cuatro dimensiones dependiendo de una doble

torsión + *wagging* + *bending* [58], o un modelo dependiendo de tres coordenadas de torsión + inversión [105].

En todos los trabajos anteriores, el desarrollo del Hamiltoniano vibracional o rovibracional precisa de la determinación de los parámetros cinéticos mediante el cálculo de la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional (*ver* ecuación 2.86). Esto implica el cálculo de las derivadas de las posiciones nucleares del sistema respecto a las coordenadas vibracionales. Dichas derivadas, necesarias para utilizar la ecuación (2.87), se pueden calcular tanto analítica [63,64,67,111] como numéricamente [73,83,97,112]. En este contexto, muchos de los estudios enfocados a la construcción de Hamiltonianos rovibracionales han recurrido a evaluaciones numéricas del operador de energía cinética, debido a la complejidad de las expresiones analíticas en sistemas de gran tamaño o en problemas que tienen en cuenta varias coordenadas vibracionales acopladas. El uso de métodos de diferenciación numérica en estos trabajos se basa en el método de diferencias finitas [113].

Las derivadas de las posiciones nucleares con respecto a las coordenadas vibracionales de la ecuación (2.87) pueden obtenerse inicialmente por diferencias centrales finitas. Para tal fin, se considera para cada coordenada vibracional un incremento arbitrario  $\Delta q_i$ . De esta forma, aplicando una expansión en serie de Taylor se tiene:

$$\begin{aligned}
 r_{\alpha j}(q_i + \Delta q_i) &= r_{\alpha j}(q_i) + \Delta q_i \frac{\partial r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i} + \frac{1}{2} \Delta q_i^2 \frac{\partial^2 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^2} \\
 &\quad + \frac{1}{6} \Delta q_i^3 \frac{\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^3} + \dots \\
 r_{\alpha j}(q_i - \Delta q_i) &= r_{\alpha j}(q_i) - \Delta q_i \frac{\partial r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i} + \frac{1}{2} \Delta q_i^2 \frac{\partial^2 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^2} \\
 &\quad - \frac{1}{6} \Delta q_i^3 \frac{\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^3} + \dots
 \end{aligned} \tag{2.105}$$

donde el índice  $j$  representa una de las tres coordenadas cartesianas. Restando las expresiones de (2.105) y reordenando, se obtiene una estimación de la primera derivada:

$$\begin{aligned} \frac{r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i} \approx & \frac{r_{\alpha j}(q_i + \Delta q_i) - r_{\alpha j}(q_i - \Delta q_i)}{2\Delta q_i} + \frac{1}{3!}\Delta q_i^2 \frac{\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^3} \\ & + \frac{1}{5!}\Delta q_i^4 \frac{\partial^5 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^5} + \dots \end{aligned} \quad (2.106)$$

Aproximando la derivada al primer término de la derecha del signo igual de la ecuación (2.106), se consigue:

$$\frac{r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i} \approx \frac{r_{\alpha j}(q_i + \Delta q_i) - r_{\alpha j}(q_i - \Delta q_i)}{2\Delta q_i} \quad (2.107)$$

Otros estudios, que desarrollan Hamiltonianos que dependen de coordenadas vibracionales de gran amplitud basados en los trabajos de Meyer [44, 115], también recurren a la evaluación numérica para el cálculo del operador de energía cinética [116–120].

Por otro lado, algunos métodos numéricos para el cálculo de las derivadas involucradas en el operador de energía cinética han sido implementados en diferentes herramientas *software*. Entre otros, Niño y Muñoz-Caro [112] desarrollaron un programa para el cálculo de la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional [121]. Este programa calcula las derivadas de las posiciones nucleares respecto a las coordenadas vibracionales por diferencias finitas centrales. Usando una aproximación empírica proponen los incrementos apropiados necesarios para las derivadas numéricas. Makarewicz [117] publicó un programa para resolver el problema rovibracional para movimientos vibracionales de gran amplitud. En este programa, el cálculo de las derivadas de las posiciones nucleares se define por el usuario en una rutina separada. Estas se cal-

culan mediante fórmulas de interpolación de tercer a sexto orden. Por otro lado, Rush y Wiberg [73] desarrollaron programas [122] para la evaluación numérica de la ecuación de Schrödinger unidimensional usando el algoritmo de Numerov-Cooley [123]. Aquí, las derivadas parciales involucradas en la matriz  $\mathbf{G}$  se aproximaron por diferencias finitas. East y Bunker [124] presentaron un programa general para calcular los niveles de energía de rotación-contorsión para moléculas que dependen de un grado de libertad de gran amplitud. Estos autores construyen un Hamiltoniano en cuatro dimensiones para el movimiento rotacional y contorsional del metano protonado, basado en el desarrollo de Hougen [125]. En este trabajo, los autores sugieren que las condiciones de contorno en la parte de diferenciación numérica del programa se deben elegir apropiadamente mediante el algoritmo de Numerov-Cooley [123], en una subrutina separada. Finalmente, Lauvergnat y Nauts [126] desarrollaron un algoritmo para el cálculo del operador cinético molecular en coordenadas curvilíneas. En este algoritmo [127] se evalúan numéricamente las derivadas de las coordenadas cartesianas con respecto a las coordenadas internas, y las derivadas de las matrices del tensor de inercia, Coriolis, deformación y rovibracional. Aquí las derivadas están calculadas sin recurrir a esquemas de diferencias finitas, sino que sus cálculos se basan en un procedimiento numérico que recurre a una eliminación gaussiana. Dicho procedimiento se describe en el marco de la reducción de dimensionalidad [73, 82, 88, 110, 116, 118].

En este trabajo, se desarrollan e implementan algoritmos de diferenciación numérica de alta precisión para el cálculo de los elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional en moléculas de complejidad arbitraria. Dicho procedimiento se desarrolla y detalla en el capítulo 4.

### 2.2.6. Minimización del acoplamiento rotación-vibración

La matriz  $\mathbf{G}$  definida en el apartado 2.2.5 (ecuación 2.86) contiene las contribuciones rotacional y vibracional puras, así como la interacción de la rotación-vibración. Ya que el acoplamiento rovibracional mezcla las coordenadas de rotación y vibración, su eliminación, o al menos su minimización, es de gran interés cuando se definen métodos para resolver Hamiltonianos rovibracionales.

Para tal fin, la orientación de los ejes fijos en la molécula  $x, y, z$  respecto a los fijos en el espacio  $X, Y, Z$  debe ser la más apropiada. Existen dos casos clásicos que ejemplifican el uso de una selección adecuada de los ejes fijos en la molécula. En el caso más simple, se usa una orientación que diagonaliza el tensor de inercia  $\mathbf{I}$ . Los elementos no-diagonales de  $\mathbf{I}$  son iguales a cero, es decir, se minimizan. Estos ejes fijos en la molécula son los ejes principales de inercia y los elementos diagonales del tensor de inercia son los momentos principales de inercia [30]. En este primer caso, la solución es la más simple respecto a la rotación pura, pero el acoplamiento rovibracional no se tiene en cuenta.

Por otro lado, como segundo caso, es posible considerar específicamente el acoplamiento rovibracional. Suponiendo que los núcleos llevan a cabo vibraciones de pequeña amplitud alrededor de la posición de equilibrio, la orientación de los ejes fijos en la molécula se puede determinar imponiendo las condiciones de Eckart [31]:

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} r_{\alpha} = 0 \quad (2.108)$$

$$\sum_{\alpha=1}^N m_{\alpha} (a_{\alpha} \times r_{\alpha}) = 0 \quad (2.109)$$

donde los  $r_{\alpha}$  son los vectores de desplazamiento cartesiano de los  $N$  núcleos, y los  $a_{\alpha}$  son los vectores de posición que denotan las posiciones de los núcleos con respecto

a los ejes  $x, y, z$ . La ecuación (2.108) representa el centro de masas de la molécula, el cual por definición siempre coincide con el origen del sistema de ejes que rota,  $x, y, z$  (ver apartado 2.2.2). La segunda condición de Eckart, expresada por la ecuación (2.109), indica que el momento angular es nulo cuando los núcleos pasan por su posición de equilibrio. Estas expresiones también son conocidas como condiciones de Sayvetz [128]. Las condiciones de Eckart-Sayvetz representan la cancelación del momento angular en el equilibrio. Por lo tanto, el acoplamiento rovibracional en ese punto es cero, y pequeño en sus alrededores. Para movimientos de pequeña amplitud es una buena aproximación. De hecho, las coordenadas normales rectilíneas se definen para un potencial cuadrático usando esta aproximación [32]. Una aproximación más realista es permitir desplazamientos más allá de la zona cuadrática de la energía potencial. En el Hamiltoniano de Watson [39, 129] se usan los ejes de Eckart en la definición del sistema de coordenadas fijo en la molécula.

Dymarsky y Kudin [130] presentaron una solución general para satisfacer las condiciones de Eckart, por medio de una matriz de pseudo rotación  $T$  que iguala a cero el producto vectorial entre la conformación molecular de referencia  $\mathbf{R}$  y otra conformación transformada  $\mathbf{r}'$ :

$$\sum_a m_a \mathbf{r}'_a \times \mathbf{R}_a = 0 \quad (2.110)$$

donde  $\mathbf{r}'_a = T \mathbf{r}_a$ . El índice  $a$  se refiere al átomo con masa  $m_a$ . La relación entre los ejes de Eckart y la minimización de la desviación del valor cuadrático medio con respecto a los ejes fijos en la molécula, también se ha estudiado por estos autores [131]. En este trabajo se propone una matriz de rotación  $U$  que minimiza la desviación del valor cuadrático medio entre dos conformaciones, satisfaciendo las condiciones de Eckart. La expresión para la minimización tiene la forma:

$$\min_{U \in SO(3)} \sum_a m_a |\mathbf{R}_a - (U \mathbf{r}_a)|^2 \quad (2.111)$$

donde, al igual que en la ecuación (2.110),  $\mathbf{R}_a$  se refiere a las coordenadas en la con-



formación de referencia,  $(U\mathbf{r}_a)$  a las coordenadas rotadas en la segunda conformación y  $U$  es la matriz de rotación desconocida. Para que se cumpla la ecuación (2.111)  $U$  debe pertenecer al grupo de rotaciones puras  $SO(3)$  [130].

Desde un punto de vista diferente, una serie de trabajos proponen métodos de integración simpléctica para dinámica molecular [132–136]. En estos estudios, los autores usan los ejes de Eckart como ejes fijos en la molécula para definir las posiciones de equilibrio de los átomos, de tal manera que sus desplazamientos son suficientemente pequeños y puede aplicarse un análisis de modos normales. De esta forma, las ecuaciones de movimiento del Hamiltoniano clásico expresadas en modos normales son:

$$\ddot{Q}_k + \lambda_k Q_k = \ddot{Q}_k + \omega_k^2 Q_k = 0 \quad , \quad k = 1, 2, \dots, 3N \quad (2.112)$$

donde las  $Q_k$  son las coordenadas normales, las  $\lambda_k$  son las frecuencias normales y las  $\omega_k$  son las frecuencias de vibración. En la ecuación (2.112),  $3N-6$  coordenadas normales describen las vibraciones moleculares, con  $\omega_k > 0$ . Las seis coordenadas normales restantes describen la traslación y la rotación, de tal manera que las condiciones de Eckart se puedan expresar como:

$$Q_k = 0, \quad \dot{Q}_k = 0, \quad k = 1, 2, \dots, 3N - 6 \quad (2.113)$$

El sistema de Eckart es, por tanto, el sistema de coordenadas internas que determina las posiciones de equilibrio de los átomos, tales que sus desplazamientos son igual a cero en los modos normales con  $\omega_k = 0$ . Por lo tanto, los movimientos rotacional y traslacional se tratan como vibraciones con frecuencia cero [133]. Usando esta aproximación, el espectro infrarrojo se puede calcular por una transformada de Fourier de la función de autocorrelación del momento dipolar [135].

Otros estudios para definir la orientación de ejes fijos en la molécula son, por ejemplo, el conocido trabajo de Hougen, Bunker y Jonhs [125] sobre moléculas

triatómicas. En él, se usan las condiciones de Eckart para simplificar el acoplamiento de Coriolis para las coordenadas rectilíneas y un solo movimiento de gran amplitud. Por otro lado, en el trabajo de Sutcliffe y Tennyson [137] sobre moléculas triatómicas se presenta una contribución interesante. Aquí, los ángulos de Euler se eligen en términos de tres coordenadas internas invariantes a la rotación. Además, Wei y Carrington [138, 139] trataron de combinar las características de las condiciones de Eckart con las de las coordenadas internas ortogonales, aplicando su tratamiento en moléculas triatómicas. También cabe mencionar el trabajo de Makarewicz y Bauder [140], quienes proponen un método numérico para minimizar, en moléculas no-rígidas, el acoplamiento de Coriolis para vibraciones de pequeña amplitud seleccionadas. Por lo tanto, la definición de un sistema de ejes fijos en moléculas de tamaño arbitrario, que minimice el acoplamiento rovibracional o más generalmente, elementos específicos del operador cinético, es un tema que no está completamente resuelto. En este punto, es importante apreciar que la selección de la orientación más apropiada de los ejes fijos en la molécula para estudios vibracionales y rovibracionales se puede relacionar con la minimización de elementos específicos de la matriz cinética  $\mathbf{G}$  rovibracional.

En este trabajo, se desarrolla un método que minimiza elementos específicos de la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional para obtener la orientación óptima de los ejes fijos en la molécula, en moléculas de complejidad y tamaño arbitrarios. Dicha metodología se desarrolla detalladamente en la sección 4.4.

### 2.3. Parte computacional

Para la resolución de problemas en el área de la química y la espectroscopia molecular, resulta fundamental contar con una infraestructura de *software* (programas) y *hardware* (computadores) lo suficientemente robusta para permitir suficiente potencia de cálculo, almacenamiento y aprovechamiento de recursos. Por lo que respecta

al *software*, los conceptos fundamentales de química teórica y espectroscopia molecular descritos en las secciones 2.1 y 2.2, se incorporan en programas de ordenador diseñados para la resolución de distintos problemas. En este trabajo se aborda la resolución de ciertos problemas físico-moleculares. Dichas soluciones se implementarán en aplicaciones *software* que se ejecutarán sobre unos recursos computacionales. En este apartado se presentan una serie de conceptos informáticos de utilidad en el presente contexto.

### 2.3.1. Desarrollo de *software*

El *software*, o más apropiadamente “un” *software*, es el conjunto formado por un programa y toda la documentación generada en el proceso de ingeniería del *software*. En este contexto, la ingeniería del *software* [141] es la aplicación de un enfoque sistemático, disciplinado y cuantificable al desarrollo, operación y mantenimiento del *software*. El desarrollo del *software* se lleva a cabo mediante la aplicación de un proceso consistente en un conjunto ordenado de pasos a seguir para la obtención del producto, en este caso, el programa que resuelve un problema. Un concepto fundamental en ingeniería del *software* es el de ciclo de vida del *software*.

#### Ciclo de vida

El *software* se entiende asociado a un ciclo de vida que va desde su concepción hasta su retirada por obsolescencia. El proceso se inicia con la especificación de requerimientos del problema, continúa con la planificación, el modelado, la construcción y el despliegue para culminar en el soporte del programa terminado [141].

En la figura 2.3 se ilustra el modelo más simple, modelo en cascada, para el

proceso de ingeniería del *software*. Sus fases son:

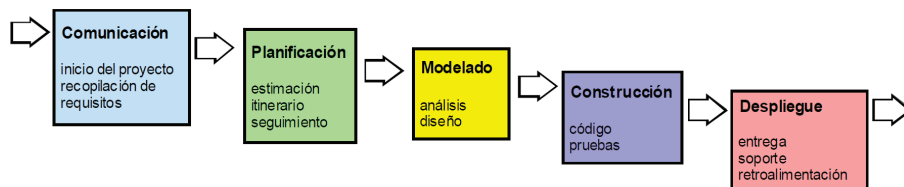
**Comunicación.** En esta fase se analizan las necesidades de los usuarios finales del *software* para determinar qué objetivos y requisitos debe cubrir.

**Planificación.** En esta fase se describen las tareas técnicas, los riesgos probables, los recursos que se requieren, los productos que se producirán y un programa de trabajo.

**Modelado.** En esta fase se realiza la especificación completa del sistema. Abarca la creación de modelos de análisis y diseño.

**Construcción.** Es la fase de programación o implementación. En ella se desarrolla el código fuente, así como los conjuntos de casos de prueba, realizando los correspondientes ensayos para corregir errores.

**Despliegue.** El *software* obtenido se pone en producción para su evaluación. En esta fase, durante la explotación del sistema pueden surgir cambios, bien para corregir errores o bien para introducir mejoras (mantenimiento).



**Figura 2.3:** Representación del modelo más simple de ciclo de vida del *software*.

Dentro del modelo de ciclo de vida del *software*, la etapa de modelado es una parte fundamental que requiere de atención especial.

### Análisis y diseño

En el proceso de ingeniería del *software* se crean dos clases de modelos: modelos de análisis y modelos de diseño [141].

El análisis abarca un conjunto de tareas como la investigación, elaboración, negociación, especificación y validación de requisitos. En el análisis se proporciona una representación de información, función y comportamiento que se puede trasladar a diseños arquitectónicos, de interfaz y a nivel de componentes, ofreciendo los medios para evaluar la calidad una vez construido el *software*. La fase de análisis se centra en la respuesta al “qué”: ¿Qué objetos manipula el sistema, qué funciones debe desempeñar el sistema, qué comportamientos muestra el sistema, qué interfaces se definen y qué restricciones se aplican?.

Los modelos de análisis representan los requisitos del usuario en tres dominios diferentes: el dominio de la información, el dominio funcional y el dominio del comportamiento. El dominio de la información lo forman los datos que fluyen hacia el sistema, los datos que fluyen desde el sistema y el almacenamiento de datos (datos permanentes). En el dominio funcional, las funciones del *software* transforman datos, controlan el procesamiento interno o externo del sistema, y se pueden describir en muchos grados de abstracción. En lo que respecta al dominio del comportamiento, el comportamiento del *software* lo guía su interacción con el entorno externo, que hace que se comporte de una manera específica. El modelado del análisis permite una mejor comprensión del problema y establece una base para la solución (diseño).

Por otro lado, el diseño se centra en cómo dar respuesta a los diferentes requisitos establecidos en la etapa de análisis. El diseño abarca diferentes aspectos como diseño de datos, diseño arquitectónico, diseño de interfaz y diseño a nivel de componentes. El diseño contempla una serie de metas: implementar todos los requisitos explícitos

contenidos en el modelo del análisis y ajustarse a todos los requisitos implícitos que desea el cliente, ser una guía legible para la generación del código y proporcionar una imagen completa del *software* desde una perspectiva de implementación. Así, la fase de diseño se centra en la respuesta al “cómo”: ¿Cómo se alcanza cada una de las metas del proceso de análisis?

Los modelos de diseño presentan características del *software* que ayudan a su construcción de manera efectiva: la arquitectura, la interfaz del usuario y el detalle a nivel de componentes. La arquitectura es el esqueleto del sistema que se va a construir. El diseño arquitectónico representa la estructura de datos y los componentes del programa necesarios para construir un sistema computacional. Este afecta a la interfaz, las estructuras de datos, el flujo y el comportamiento del control del programa, la manera en que se pueden realizar las pruebas o la facilidad de mantenimiento, entre otros. La interfaz del usuario es la manifestación visible del *software*, sin importar la sofisticación de sus funciones internas o la comprensibilidad de sus estructuras de datos. Finalmente, en el diseño a nivel de componentes, la funcionalidad de un componente debe ser cohesiva, es decir, debe centrarse en una sola función o subfunción. De manera general un componente es un bloque de construcción modular para el *software*, el cual es una parte desplegable y reemplazable de un sistema [141].

### Lenguaje de Modelado Unificado

El lenguaje de modelado unificado (UML, *Unified Modeling Language*) [142] es un lenguaje de modelado de propósito general estandarizado en el campo de la ingeniería del *software*. Es un lenguaje gráfico para visualizar, especificar, definir, construir y documentar un sistema, o lo que es lo mismo, es el lenguaje en el que está descrito el modelo. UML cuenta con una amplia cantidad de diagramas que pueden usarse para el análisis y diseño a nivel de *software*, los cuales muestran diferentes

aspectos de las entidades representadas. Dichos diagramas son de especial utilidad en el análisis y diseño orientados a objetos, y se clasifican en:

**Diagramas de estructura:** Sirven para representar los elementos existentes en el sistema modelado. Tenemos diferentes tipos de diagramas:

- Diagramas de clases, que describen la estructura de un sistema mostrando sus clases, atributos y las relaciones entre ellas.
- Diagramas de componentes, los cuales representan la división de un sistema *software* en componentes, así como las dependencias entre ellos.
- Diagramas de objetos, que muestran una vista completa o parcial de la estructura de un sistema modelado en un tiempo específico.
- Diagramas de estructura compuesta, que describen la estructura interna de una clase y las colaboraciones que esta estructura hace posibles.
- Diagramas de despliegue, que se usan para modelar el *hardware* utilizado en las implementaciones del sistema y la ejecución de entornos y artefactos usados en el *hardware*.
- Diagramas de paquetes, que describen la división de un sistema en agrupaciones lógicas mostrando las dependencias entre estas.

**Diagramas de comportamiento:** Describen lo que sucede en el sistema modelado y pueden ser de tres tipos:

- Diagramas de actividad, que representan los flujos de trabajo paso a paso de los componentes de un sistema.
- Diagramas de casos de uso, que muestran la funcionalidad proporcionada por un sistema en términos de actores implicados, los objetivos perseguidos y las dependencias entre ellos.

- Diagramas de estado, que se usan para describir muchos sistemas, desde programas de ordenador hasta procesos de negocio mediante una notación estandarizada.

**Diagramas de interacción:** Se pueden considerar un subconjunto de los de comportamiento y se centran en el flujo de control y datos entre los elementos del sistema modelado. Como tales tenemos:

- Diagramas de secuencia, que muestran la interacción entre objetos de una aplicación a través del tiempo y se modela para cada método de la clase.
- Diagramas de comunicación, que modelan las interacciones entre objetos o partes en términos de mensajes en secuencia.
- Diagramas de tiempos, que muestran el comportamiento de objetos durante un periodo de tiempo.
- Diagramas globales de interacciones, que muestran los aspectos dinámicos de los sistemas modelados.

### 2.3.2. Programación orientada a objetos

La programación orientada a objetos (POO) [144] es una forma de programar que introduce conceptos similares a los que se usan para describir objetos reales. El enfoque de la orientación a objetos para el desarrollo de *software* es muy útil en la construcción de sistemas de gran tamaño y complejidad. Usando lenguajes de programación y herramientas orientadas a objetos se simplifican los procesos de mantenimiento y reutilización, ya que en este paradigma se modela un sistema como un grupo de objetos que interactúan entre sí. En la POO un programa se construye como un conjunto de objetos, que colaboran entre ellos para realizar tareas. Los conceptos básicos son los siguientes:



**Clase:** define las propiedades y comportamiento (funciones o procedimientos) de un tipo de objeto concreto. Una clase se puede entender como un conjunto de datos junto con los procedimientos para manipular dichos datos. Una clase encapsula datos y procedimientos, y representa un conjunto de elementos. Una clase se corresponde con el concepto tradicional en computación de tipo abstracto de datos.

**Objeto:** entidad provista de un conjunto de propiedades o atributos (datos) y de comportamiento o funcionalidad (procedimientos). Un objeto es un ejemplar de una clase.

**Procedimiento:** cada uno de los algoritmos asociados a una clase de objetos, cuya ejecución se desencadena tras la recepción de un mensaje. Desde el punto de vista del comportamiento, es lo que el objeto puede hacer. Un procedimiento puede producir un cambio en las propiedades del objeto, o la generación de un evento con un nuevo mensaje para otro objeto del sistema.

Las características fundamentales de la POO son:

**Encapsulación de datos.** Los datos correspondientes a un objeto dado solo se acceden y modifican a través de los procedimientos de la clase.

**Herencia.** Es un mecanismo de abstracción consistente en la capacidad de derivar nuevas clases a partir de otras ya existentes. La nueva clase contendrá automáticamente algunos o todos los atributos y procedimientos de la clase original. La característica de herencia dota de una gran potencia a la programación orientada a objetos [145].

**Polimorfismo.** Es la implementación de instrucciones para obtener comportamientos diferentes, asociados a objetos de clases diferentes, pero que pueden compartir el mismo nombre. Al llamarlos por ese nombre se utilizará el comportamiento correspondiente al objeto que se esté usando. Se precisa de una relación de herencia entre las clases involucradas.

Algunos de los lenguajes de POO son: C++, C#, Java o Python. Las principales ventajas de usar este tipo de lenguajes de programación es que permiten hacer los programas y módulos más fáciles de escribir, mantener y reutilizar.

### 2.3.3. Técnicas de minimización

Muchos problemas en la química computacional se pueden formular como una minimización de una función de varias variables. La minimización u optimización es el procedimiento para la búsqueda de mínimos (*ver* apartado 2.1.4).

De forma general, los métodos de minimización se pueden dividir en dos grupos de acuerdo a sus características: métodos locales y métodos de minimización global.

#### Métodos locales

Como su nombre indica, estos son métodos enfocados en la búsqueda de mínimos locales (*ver* figura 2.1). Si se tiene una función objetivo  $f$ , definida sobre un espacio  $\mathbb{X}$ , tendremos un mínimo local en un cierto intervalo de  $\mathbb{X}$  si existe un punto en ese intervalo en el que el valor de la función es menor que la función en cualquier otro punto del mismo intervalo [146]. Es decir, un mínimo local  $\check{x}_l \in \mathbb{X}$  de una función  $f : \mathbb{X} \mapsto \mathbb{R}$  es un elemento con  $f(\check{x}_l) \leq f(x)$  para todo  $x$  en los alrededores de  $\check{x}_l$ :

$$\text{Si } \mathbb{X} \subseteq \mathbb{R} : \quad \forall \check{x}_l \exists \varepsilon > 0 : \quad f(\check{x}_l) \leq f(x) \quad \forall x \in \mathbb{X}, \quad |x - \check{x}_l| < \varepsilon \quad (2.114)$$

Dentro de los métodos para la localización de mínimos locales se encuentran:

### ■ Métodos monodimensionales

Aunque estos procedimientos dependen sólo de una variable, suelen ser parte del proceso utilizado en los métodos de minimización multidimensional. Los métodos monodimensionales generalmente se inician con un proceso de acotamiento del mínimo denominado *bracketing*. En dicho proceso se eligen tres puntos  $a < b < c$ , de tal forma que  $f(b)$  sea menor que  $f(a)$  y  $f(c)$ , existiendo así un mínimo en el intervalo  $(a, c)$  [147]. Existen diferentes técnicas para localizar el mínimo así acotado, por ejemplo:

- a) El método de la sección áurea, donde se calcula una secuencia de *brackets* hasta encontrar un intervalo de *bracketing* óptimo. Este procedimiento se lleva a cabo eligiendo un nuevo punto intermedio  $x$  para obtener un intervalo de *bracketing* más pequeño. La evaluación de  $f(x)$  permite la asignación de un nuevo triplete donde el punto medio es la abscisa cuya ordenada es la mínima. El proceso se repite hasta que la distancia entre los dos extremos del triplete es lo suficientemente pequeña. Generalmente, se usa como tolerancia la raíz cuadrada de la precisión de punto flotante de la máquina. La clave es la elección del nuevo punto  $x$  mediante las relaciones de media áurea (0.38197) y sección áurea (0.61803). Así, el intervalo de *bracketing* óptimo  $(a, b, c)$  tiene su punto medio  $b$  a una distancia fraccionaria de 0.38197 de  $a$  y a 0.61803 de  $c$  [147].
- b) El método de Brent, que realiza una interpolación parabólica inversa a partir del *bracket* inicial. En este proceso se encuentra una abscisa y no una ordenada. La fórmula para la abscisa  $x$  que es el mínimo de una parábola a través de tres puntos  $f(a)$ ,  $f(b)$ , y  $f(c)$  es:

$$x = b - \frac{1}{2} \frac{(b-a)^2[f(b)-f(c)] - (b-c)^2[f(b)-f(a)]}{(b-a)[f(b)-f(c)] - (b-c)[f(b)-f(a)]} \quad (2.115)$$

Tanto el método de la sección áurea como el método de Brent no requieren el

cálculo de derivadas.

El método de Brent tiene una variante en la que se calculan las primeras derivadas de la función. Para encontrar el mínimo de la función usa el signo de la derivada y un método de extrapolación, concretamente el método de la secante [147].

### ■ Métodos multidimensionales

Dentro de los procedimientos que minimizan funciones que dependen de varias variables se encuentra el método *simplex* [148], el cual usa conceptos geométricos como la reflexión, expansión y contracción en la definición de figuras de  $N + 1$  puntos en  $N$  dimensiones para la localización del mínimo. Este procedimiento empieza con  $N + 1$  puntos para definir un *simplex* inicial:

$$P_i = P_0 + \Delta e_i \quad (2.116)$$

donde los  $e_i$ 's son  $N$  vectores unitarios, y  $\Delta$  es una constante estimada de la escala de longitud característica del problema. A partir de esos puntos, el método sigue una serie de pasos a través de reflexiones para mover el punto del *simplex* donde la función es más grande a un punto menor. Se llega a la convergencia cuando el decremento en el valor de la función es más pequeño que la precisión de la máquina.

Otro tipo de métodos multidimensionales son los métodos de conjunto de direcciones, que usan de forma iterativa un método lineal monodimensional. Estos métodos trabajan manteniendo un conjunto de direcciones independientes, realizando búsquedas lineales sucesivas a lo largo de cada dirección, de una manera cíclica. El método de Powell [149] es un método de conjunto de direcciones  $N$ -dimensional, el cual realiza  $N$  iteraciones en  $N(N + 1)$  minimizaciones lineales. Este procedimiento

se puede describir de manera breve con el siguiente pseudocódigo:

**Código 2.1:** Pseudocódigo del método multidimensional de Powell.

```

Inicio
  Guardar la posición inicial en el punto  $P_0$ 
  Repetir  $i=0$  a  $N-1$ 
    Mover  $P_i$  al mínimo en la dirección  $u_i$ 
     $P_i = P_{i+1}$ 
    Repetir  $i=0$  a  $N-2$ 
      Colocar  $u_i \leftarrow u_{i+1}$ 
    Fin_repetir
  Colocar  $u_{N-1} \rightarrow P_{N-1} - P_0$ 
  Mover  $P_{N-1}$  al mínimo en la dirección  $u_{N-1}$ 
   $P_0 = P_{N-1}$ 
  Fin_repetir
  Devolver valor óptimo  $P_{min}$ 
Fin

```

Tanto el método *simplex* como el método de Powell no requieren el cálculo de derivadas.

Entre los métodos que requieren calcular las derivadas se encuentra el método de descenso por gradiente (SD, *Steepest Descent*). En este método se realiza una minimización lineal en la dirección del gradiente negativo, obteniendo un nuevo gradiente para la próxima búsqueda lineal. Esto implica que la dirección de búsqueda  $u_k$  satisfaga la propiedad descendente, en la cual se cumple que:

$$u_k = -\nabla_k \quad \forall \quad k \quad (2.117)$$

Esta propiedad garantiza la disminución en el valor de la función. Este método generalmente se usa como punto de partida antes de probar métodos de minimización más sofisticados.

Por otro lado, los métodos de gradiente conjugado llevan a cabo cada búsqueda lineal sobre una dirección conjugada, con gradiente ortogonal, a la dirección de búsqueda previa. El primer paso de estos métodos es equivalente a un SD, pero las

búsquedas lineales subsiguientes se realizan a lo largo de una mezcla del gradiente negativo actual y la dirección de búsqueda previa [146]. Esto se puede expresar como:

$$u_{(k+1)} = -\nabla_{(k+1)} + \beta_k u_k \quad (2.118)$$

donde  $u_k$  son las direcciones de búsqueda y el parámetro  $\beta$  se calcula como:

$$\beta_k = \frac{\nabla_{(k+1)}^T \nabla_{(k+1)}}{\nabla_k^T \nabla_k} \quad (2.119)$$

Algunos métodos de este tipo son los métodos de Fletcher-Reeves (FR), Polak-Ribiere (PR) y Hestenes-Stiefel (HS), los cuales difieren en la elección del parámetro  $\beta$  [14]:

$$\begin{aligned} \beta_k^{(FR)} &= \frac{\nabla_k^T \nabla_k}{\nabla_{(k-1)}^T \nabla_{(k-1)}} \\ \beta_k^{(PR)} &= \frac{\nabla_k^T (\nabla g_k - \nabla_{(k-1)})}{\nabla_{(k-1)}^T \nabla_{(k-1)}} \\ \beta_k^{(HS)} &= \frac{\nabla_k^T (\nabla_k - \nabla_{(k-1)})}{u_{(k-1)}^T (\nabla_k - \nabla_{(k-1)})} \end{aligned} \quad (2.120)$$

Otro tipo de métodos multidimensionales que requieren el cálculo de derivadas son los métodos de Newton-Raphson (NR). En estos métodos se evalúan las primeras y segundas derivadas parciales de la función desarrollada en serie de Taylor hasta el término cuadrático:

$$f(x + \delta) \approx f(x) + f'(x)\delta + \frac{f''(x)}{2}\delta^2 + \dots \quad (2.121)$$

donde

$$\delta = -\frac{f(x)}{f'(x)} \quad (2.122)$$

Los métodos NR son eficientes por su velocidad de convergencia. Si  $\varepsilon$  es una distancia pequeña de  $x$ , la función y su derivada son:

$$\begin{aligned} f(x + \varepsilon) &= f(x) + \varepsilon f'(x) + \varepsilon^2 \frac{f''(x)}{2} \delta^2 + \dots, \\ f'(x + \varepsilon) &= f'(x) + \varepsilon f''(x) + \dots \end{aligned} \quad (2.123)$$

Por la fórmula de NR se obtiene:

$$\begin{aligned} x_{i+1} &= x_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)}, \\ \varepsilon_{i+1} &= \varepsilon_i - \frac{f(x_i)}{f'(x_i)} \end{aligned} \quad (2.124)$$

Usando la ecuación (2.123) en (2.124) se obtiene una relación de recurrencia del tipo:

$$\varepsilon_{i+1} = -\varepsilon_i^2 \frac{f''(x)}{2f'(x)} \quad (2.125)$$

La ecuación (2.125) indica que el método NR converge cuadráticamente. Como los métodos NR están basados en el cálculo directo del Hessiano [150], la obtención del Hessiano exacto en cada paso hace que sean costosos computacionalmente.

Una variante de los métodos NR son los métodos cuasi-Newton, en los que no se calcula la matriz Hessiana directamente, sino que se comienza con una estimación inicial que se mejora gradualmente en cada etapa de la minimización, usando un esquema de actualización. Algunos de los esquemas de actualización usados más comúnmente son los métodos de Davidon-Fletcher-Powell (DFP) y Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [146]. Estos métodos tienen desarrollos similares y solamente difieren en el tratamiento del error de redondeo y tolerancia de convergencia. La fórmula de actualización del método DFP es:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{i+1} &= \mathbf{H}_i + \frac{(x_{i+1} - x_i) \otimes (x_{i+1} - x_i)}{(x_{i+1} - x_i) \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)} \\ &\quad - \frac{[\mathbf{H}_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)] \otimes [\mathbf{H}_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)]}{(\nabla f_{i+1} - \nabla f_i) \cdot \mathbf{H}_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)} \end{aligned} \quad (2.126)$$

mientras que la de BFGS es:

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{i+1} = & \mathbf{H}_i + \frac{(x_{i+1} - x_i) \otimes (x_{i+1} - x_i)}{(x_{i+1} - x_i) \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)} \\ & - \frac{[\mathbf{H}_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)] \otimes [\mathbf{H}_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)]}{(\nabla f_{i+1} - \nabla f_i) \cdot \mathbf{H}_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)} \\ & + [(\nabla f_{i+1} - \nabla f_i) \cdot \mathbf{H}_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)] \mathbf{u} \otimes \mathbf{u} \end{aligned} \quad (2.127)$$

la cual difiere de la de DFP por el último término adicional, donde  $\mathbf{u}$  es el vector definido como [147]:

$$\mathbf{u} \equiv \frac{(x_{i+1} - x_i)}{(x_{i+1} - x_i) \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)} - \frac{\mathbf{H}_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)}{(\nabla f_{i+1} - \nabla f_i) \cdot \mathbf{H}_i \cdot (\nabla f_{i+1} - \nabla f_i)} \quad (2.128)$$

En ambas expresiones, (2.126) y (2.127),  $\mathbf{H}$  es la matriz hessiana,  $\nabla$  es el gradiente (ver ecuaciones 2.35 y 2.37), y  $\otimes$  denota el producto directo de dos vectores.

El coste computacional de los métodos cuasi-Newton es menor que en los métodos NR y, por ejemplo, suelen ser la mejor elección en optimizaciones de geometría usando una función de energía calculada por métodos de estructura electrónica [151].

### Métodos metaheurísticos de optimización global

Los métodos de minimización global están dirigidos a la búsqueda de mínimos globales (ver figura 2.1). Si se tiene una función objetivo  $f$  definida sobre un espacio  $\mathbb{X}$ , el mínimo global es la mejor solución (solución óptima) en el dominio completo de  $\mathbb{X}$ , es decir, un mínimo global  $\check{x} \in \mathbb{X}$  de una función  $f : \mathbb{X} \rightarrow \mathbb{R}$  es un elemento con  $f(\check{x}) \leq f(x) \forall x \in \mathbb{X}$  [152].

Los métodos generalmente utilizados para problemas de optimización global se basan en procesos de búsqueda metaheurística. Estos métodos sirven para encontrar



una buena aproximación al mínimo de una función en un espacio de búsqueda grande. Una metaheurística es una estrategia general de alto nivel, la cual guía a otras heurísticas para alcanzar las soluciones factibles en dominios complejos [153]. Algunos ejemplos de métodos metaheurísticos son:

- a) Recocido simulado (SA, *Simulated Annealing*) [154], cuyo nombre viene de la analogía con el proceso de recocido en metalurgia. Esta técnica consiste en calentar un metal a temperatura muy alta, y luego enfriar lenta y controladamente para obtener un sólido en estado cristalino. El método SA es un proceso iterativo. En cada paso se considera el estado actual y se decide probabilísticamente si se cambia el sistema a un nuevo estado, o permanece en el anterior. La elección se lleva a cabo mediante la condición de Metropolis [155], en la cual se genera una perturbación aleatoria en el sistema y se calculan los cambios de la función,  $E$ , resultantes. Si hay un decremento en la función el cambio se acepta automáticamente. Por otro lado, si hay un incremento el cambio se acepta con una probabilidad dada por una distribución de probabilidad de Boltzmann:

$$\text{Prob}(E) \sim \exp(-E/T) \quad (2.129)$$

donde  $E$  es la función de prueba. La ecuación (2.129) expresa que un sistema en equilibrio térmico con “temperatura”  $T$  tiene su energía distribuida probabilísticamente entre todos sus diferentes estados  $E$ . La “temperatura” inicial se fija en un valor grande de la función  $E$ . A lo largo del procedimiento, la función explora todo su espacio de definición usando desplazamientos aleatorios, definiendo una cadena de Markov [147]. Conforme la “temperatura” baja, la función se va localizando alrededor del mínimo global. Este paso se repite hasta que la “temperatura” es suficientemente baja (*frozen*) o el procedimiento se repita un cierto número de veces, alcanzando un estado suficientemente estable. El algoritmo de SA, incluyendo la condición de Metropolis, se muestra

en el siguiente pseudocódigo:

**Código 2.2:** Pseudocódigo del algoritmo de *simulated annealing*.

```

Inicio
  Configuración inicial  $E_0$ 
  Temperatura inicial  $T_0$ 
  Repetir
    Repetir
      Modificación de la configuración inicial  $\Delta E$ 
      /* Condición de Metropolis */
      Si  $\Delta E \leq 0$  Entonces
        modificación aceptada
      Sino
        modificación aceptada con  $\text{Prob} = \exp(-\Delta E/T)$ 
      Fin_si
    Hasta termalización
    Decremento lento de  $T$ 
  Hasta "frozen"
  Devolver valor mínimo  $E_{\min}$ 
Fin

```

- b) Otro método metaheurístico es la búsqueda tabú (TS, *Tabu Search*) [156], la cual está basada en el uso de mecanismos inspirados en la memoria humana. Es un proceso iterativo donde se elige una configuración inicial, la cual se perturba y se busca la mejor solución de los alrededores. Esta solución se actualiza como la mejor solución conocida. Cada solución ya visitada se marca como prohibida, colocándose en una lista tabú donde se almacenan las soluciones que ya han sido probadas. Con esta estrategia se evita un proceso cíclico y las soluciones van cambiando a lo largo del espacio de exploración. El siguiente pseudocódigo muestra el algoritmo de búsqueda tabú:

**Código 2.3:** Pseudocódigo del algoritmo de búsqueda tabú.

```

Inicio
  Configuración inicial  $s$ 
  Lista Tabú inicial vacía

```

```

Repetir
    Perturbación de la configuración inicial  $s$ 
    Evaluación de  $N$  vecinos
    Selección del mejor vecino  $t$ 
    Actualización de la mejor solución conocida
    Inserción de movimiento  $t \rightarrow s$  en la lista Tabú
    Nueva configuración  $s = t$ 
Hasta criterio de parada
Devolver valor mínimo  $s_{min}$ 
Fin

```

- c) Los algoritmos genéticos (GA, *Genetic Algorithms*) [157] son procesos meta-heurísticos muy utilizados. Estos se basan en técnicas inspiradas en la evolución biológica de las especies y usan los conceptos de selección, reproducción y mutación. En este proceso, iterativo, se elige una población inicial que entra en una fase de selección. Los individuos se seleccionan para la fase de reproducción de acuerdo al valor de la función objetivo (*fitness*). La fase de reproducción consiste en generar nuevos individuos a partir de recombinación (de dos individuos) y mutación (de un individuo). Entonces, los nuevos individuos entran en la fase de evaluación de su *fitness*. Los miembros de la nueva generación reemplazan al mismo número de individuos de una generación anterior hasta que se cumple un criterio de terminación. El proceso general de un algoritmo genético se muestra en el siguiente pseudocódigo:

**Código 2.4:** Pseudocódigo del algoritmo genético.

```

Inicio
    Población inicial de  $\mu$  individuos
Repetir
    Evaluación de la población: Evaluar los valores
        objetivo: Genotipo y Fenotipo
    Asignación de fitness usando los valores objetivo
    Selección de individuos con mejor fitness
    Reproducción: Crear nuevos individuos: Proceso de
        mutación y recombinación
Hasta criterio de parada
Devolver mejores individuos  $\mu_{min}$ 
Fin

```

Los métodos de minimización heurísticos se usan en una amplia comunidad científica interdisciplinar. Se han utilizado, por ejemplo, en la resolución de problemas químicos y biológicos. Los GA se han utilizado para encontrar conformaciones de baja energía de moléculas orgánicas [158], el SA se ha utilizado en optimizaciones conformacionales sobre superficies de energía potencial [159–161], en la búsqueda de estructuras óptimas de sensores piezoeléctricos [162] o en estudios de modelización de proteínas [163–165]. Algunos métodos SA modificados e híbridos se han usado para mejorar y hacer más eficiente el proceso de minimización global. Por ejemplo, en uno de ellos el esquema de enfriamiento del proceso, es decir, el proceso de convergencia, se mejora basándose en programación dinámica estocástica [166]. Otro algoritmo SA modificado centra su interés en el criterio de parada del proceso [167]. Aquí los autores sustituyen la búsqueda aleatoria iterativa de Metrópolis, la cual tiene lugar en un espacio euclideo, por una exploración similar realizada dentro de una sucesión de espacios euclideos.

Algunos métodos híbridos SA + búsquedas locales se han utilizado para mejorar la eficiencia del proceso global, disminuyendo el número de evaluaciones sobre la función de coste y acelerando la convergencia. Un método híbrido SA + Boltzmann *simplex* se utilizó para la optimización de clusters de agua y argón [168]. Otro método híbrido SA + *simplex* [169] se probó en un conjunto de funciones conocidas, demostrando mejoras en la aceleración de la convergencia y en los resultados. Hedar y Masao [170] realizaron un estudio comparativo de dos métodos híbridos, SA + métodos aproximados de dirección descendente, cuyos resultados obtenidos sobre funciones conocidas demostraron una buena eficiencia.

Por otro lado, también se ha recurrido con frecuencia a las técnicas de minimización heurísticas en estudios de planificación [171], autoplanificación [172, 173] y equilibrado de carga en sistemas de computación heterógeneos distribuidos [174, 175].

### 2.3.4. Entornos Grid computacionales

Un *Grid* es una infraestructura hardware y software que proporciona acceso fiable, consistente, de bajo coste y de alta calidad a recursos computacionales [176]. Este modelo de computación distribuida implica la coordinación y compartición de recursos, aplicaciones y datos en sistemas de computadores conectados a Internet, de forma coordinada, transparente y segura, entre organizaciones dinámicas y geográficamente distribuidas. Un *Grid* no está sujeto a un control centralizado y usa protocolos e interfaces estándares, abiertos y de propósito general, para proporcionar calidades de servicio no triviales [177, 178].

Existen diferentes tipos de *Grid*. Una clasificación general es:

**Grid de datos:** Está enfocado a la compartición y gestión controlada de gran cantidad de datos distribuidos. Integra recursos heterogéneos para el almacenamiento seguro y redundante de datos en sitios geográficamente repartidos, e identifica servicios de alto rendimiento distribuidos para computación intensiva de datos.

**Grid computacional:** Está enfocado principalmente a operaciones de computación intensiva. Proporciona accesos sencillos, transparentes y eficientes a cualquier recurso independientemente de su localización y siempre de manera coordinada para realizar tareas que consumen mucho tiempo de cómputo. En particular, en este trabajo se usa un Grid computacional.

Con la computación *Grid* se consigue una mayor potencia de cálculo, almacenamiento, aprovechamiento de recursos, etc., combinando los recursos computacionales de varias organizaciones y explotando las capacidades y ventajas que ofrece Internet. Ya que las diferentes instituciones están distribuidas geográficamente y cuen-

tan con distintos dominios administrativos, la compartición de recursos tiene que ser necesariamente muy coordinada, definiendo reglas y condiciones dentro de la organización. Un conjunto de individuos y/o instituciones definido por tales reglas de compartición se llama Organización Virtual (VO, *Virtual Organization*) [177]. Una VO implica la coordinación de varios grupos de trabajo de distintas organizaciones interesados en la resolución de problemas dentro de un área de interés común.

Un *Grid* computacional cuenta con una serie de componentes [179], los cuales generalmente se muestran en un modelo de capas como el que se ilustra en la figura 2.4. En este diagrama, el nivel más bajo es la capa de infraestructura. En ella se encuentran los dispositivos físicos (*hardware*) y los recursos que los usuarios del *Grid* quieren compartir, como computadores, sistemas de almacenamiento, catálogos, recursos de red y sensores. Por encima de esta capa se encuentra la capa de protocolos de conectividad y recursos. Aquí están implementados los protocolos de comunicación y autenticación para acceder de manera segura a los recursos y servicios del *Grid*. En este nivel es necesaria la utilización de un *middleware* que incluye soportes de seguridad, manejo de recursos, manejo de datos, comunicación y detección de fallos. Por tanto, el *middleware* es esencial para administrar los recursos distribuidos geográficamente y en dominios administrativos diferentes [178]. La siguiente capa se refiere a los servicios colectivos, es decir, contiene los protocolos y servicios para la interacción entre las colecciones de recursos. En ella se encuentran los protocolos de información con los cuales se obtienen datos acerca de la estructura y estado de los recursos del *Grid*, y los protocolos de gestión que negocian el acceso a los recursos de manera uniforme. Finalmente, la capa superior es la capa de aplicación, en la cual los usuarios obtienen las credenciales de autenticación para acceder a los recursos, solicitan un sistema de información y un catálogo de réplicas para determinar la disponibilidad de los recursos, envían los requisitos a los recursos apropiados para iniciar procesos o cálculos, y monitorizan el progreso de sus procesos, obteniendo una notificación de terminación, progreso o fallo del mismo. En esta última

capa es de gran utilidad un metaplanificador para ejecutar los procesos de una manera eficiente y planificada. Su función básica es proporcionar una herramienta cliente que facilite el lanzamiento de trabajos (*job manager*) y proporcione un servicio de planificación dinámica (*resource broker*) [178, 179].



**Figura 2.4:** Esquema general de un *Grid* computacional.

Las características y ventajas que ofrece la computación *Grid* se han aprovechado en estudios donde se generan cientos o miles de tareas en áreas como la química, farmacología, astrofísica, meteorología, etc. Por ejemplo, en el área de la farmacología, la tecnología *Grid* se ha usado en aplicaciones de visualización virtual y de reconstrucción de estructuras de rayos-X para diseño de fármacos [180]. En biomedicina se ha aplicado para explorar una gran diversidad de dominios asociados con los últimos avances en diagnóstico y prevención de enfermedades genéticas, el cáncer, enfermedades cerebrales, etc. [181]. En genética se aplica al análisis del genoma humano en estudios de modelos de mecanismos metabólicos [182].

Por lo que respecta al tema del presente trabajo cabe destacar un estudio sobre la generación automática masiva de cálculos de estructura electrónica de una molécula prototipo [184]. En dicho estudio, los resultados muestran que es posible usar un *Grid* computacional para el cálculo de decenas de miles de datos de estructura electrónica molecular en un tiempo razonable.





---

CAPÍTULO

**TRES**

---

## METODOLOGÍA

En este capítulo se describen las técnicas utilizadas y los procedimientos desarrollados en este trabajo para alcanzar los objetivos planteados en el capítulo 1. Este capítulo está dividido en dos secciones.

En la sección 3.1 se describen los sistemas moleculares utilizados para la calibración y aplicación de los componentes algorítmicos desarrollados en este estudio. Se especifican las convenciones numéricas y las coordenadas vibracionales definidas para cada uno de ellos.

En la sección 3.2 se especifican los tipos de cálculo de estructura electrónica realizados. También se describe la metodología a seguir para el tratamiento de modelos rovibracionales anarmónicos a partir de los cálculos de estructura electrónica y las herramientas utilizadas para tal fin.

### 3.1. Selección del conjunto molecular de calibración

La calibración de los diferentes parámetros y el análisis de los tratamientos propuestos en este trabajo se realizan sobre un conjunto molecular de referencia. Para ello, se seleccionó un grupo de moléculas no-rígidas de interés astrofísico y de diferentes tamaños: acetaldehído [55], glicocaldehído [92], metil formato [93], etil metil éter [106] y *n*-butironitrilo [185].

El acetaldehído se identificó por primera vez en 1971 en el medio interestelar, estableciéndose que su producción es consecuencia de la reacción de asociación entre las especies  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{C}_2\text{H}_2$  seguida de una reacción de recombinación disociativa [186]. Posteriormente, se han publicado diversos estudios sobre su detección mediante transiciones en su espectro de microondas [187, 188], sus procesos de síntesis y recombinación [189, 190], la formación de sus diferentes formas isoméricas y sus abundancias relativas [191–193] en el espacio interestelar. Concretamente se ha detectado su existencia en zonas frías de nebulosas de polvo TMC-1, L134N y Sgr B2 (Sagitario) [188], en zonas de hielos interestelares W33A y AFGL 7009S [189, 192], y en cometas como el C/1995 O1 (Hale-Bopp) [194].

El glicocaldehído es el primer monosacárido que fue detectado en el medio interestelar, siendo una molécula de gran importancia como intermediario en la síntesis prebiótica de azúcares [195]. Su detección la realizaron Hollis, Lovas y Jewell en el año 2000 [195]. Estos autores observaron esta molécula en la región de Sgr B2(N) por medio de sus transiciones rotacionales de ondas milimétricas. Estudios posteriores que incluyen transiciones adicionales en su espectro rotacional, presentaron evidencias definitivas de su presencia en dicha zona del espacio [196, 197]. Se ha establecido que la síntesis del glicocaldehído en el espacio se lleva a cabo por medio de una reacción de polimerización del  $\text{H}_2\text{CO}$ .

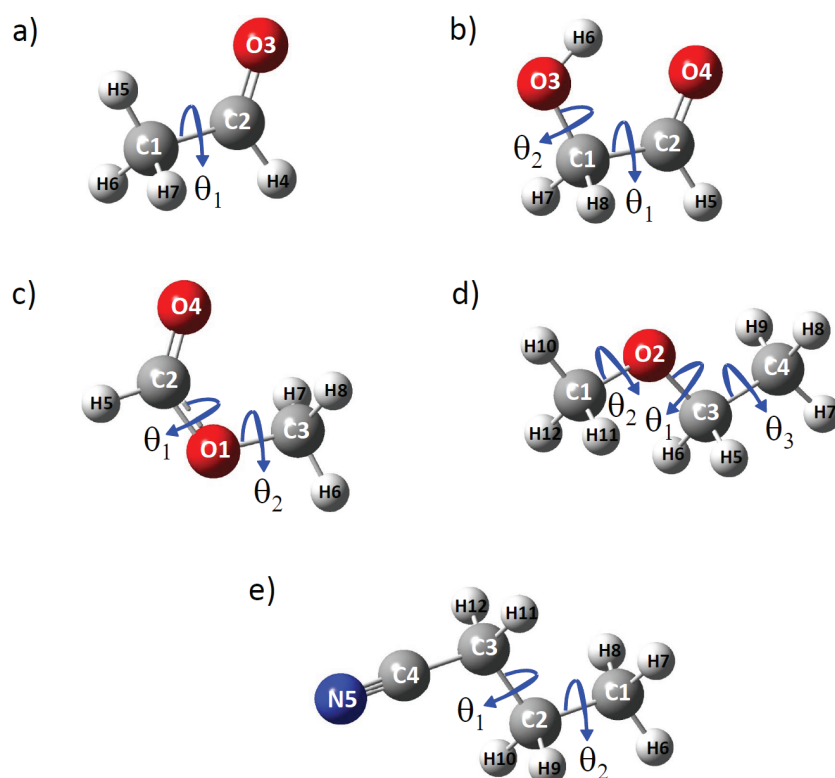
El metil formato es el isómero más abundante en el espacio interestelar del conjunto de moléculas con fórmula empírica  $C_2O_2H_4$ , además del glicolaldehído y el ácido acético. El metil formato fue detectado por primera vez en la región de Sgr B2 en 1975 [198]. Posteriormente, fue detectado en las regiones de Orion KL [200] y Orion A [199], y fue confirmada su existencia en Sgr B2 [200] por medio de la detección de nuevas bandas en su espectro rotacional. Se ha establecido que la producción de metil formato en el espacio interestelar tiene como precursor al  $CH_3OH$  formado en el hielo de granos interestelares [201].

El etil metil éter es una de las moléculas más grandes detectadas en el espacio interestelar. Esta fue identificada en 2003 en regiones de alta temperatura de formación de estrellas de gran masa, concretamente en W51 e2 [202, 203]. Se piensa que se puede producir a través del  $CH_3OH$  y el  $C_2H_5OH$  por medio de reacciones entre alcoholes y alcoholes protonados [202, 203]. En un estudio previo [204], ya se habían observado algunas bandas en regiones como W51 e1/e2, Orion KL y SgrB2 (N), las cuales se asignaron al etil metil éter.

Finalmente, el *n*-butironitrilo ( $C_3H_7CN$ ) se detectó, en 2008, en regiones de formaciones estelares, específicamente en Sgr B2(N) [185]. Su detección se basó en un análisis combinado de datos espectroscópicos de laboratorio. Algunos trabajos previos de su espectro rotacional ofrecieron algunos indicios para su búsqueda en el espacio interestelar [205, 206]. Se sugiere su formación a través de reacciones de superficie [207], a través de una reacción de hidrogenación de  $C_3H_6CN$ , por adición de CN a  $C_3H_7$ , o por un proceso de fotodisociación de rayos cósmicos inducidos [185].

En la figura 3.1 se muestran las estructuras moleculares y convenciones numéricas usadas para el conjunto de moléculas seleccionadas. En esta figura se observa la definición de varias coordenadas torsionales vibracionales mediante ángulos diedros. En el acetaldehído la coordenada de torsión está definida por el ángulo

$\theta_1$  (H6C1C2O3). En el glicoaldehído los movimientos torsionales se describen a través de los ángulos  $\theta_1$  (O4C2C1O3) y  $\theta_2$  (H6O3C1C2). En el metil formato, los movimientos torsionales se describen por los diedros  $\theta_1$  (O4C2O1C3) y  $\theta_2$  (H6C3-O1C2). En el etil metil éter se usan los diedros  $\theta_1$  (H7C4C3O2),  $\theta_2$  (C4C3O2C1), y  $\theta_3$  (H10C1O2C3). Finalmente, en la molécula de *n*-butironitrilo se describen dos movimientos de torsión usando  $\theta_1$  (C4C3C2C1) y  $\theta_2$  (H7C1C2C3).



**Figura 3.1:** Estructuras y convención numérica de los sistemas moleculares usados: a) acetaldéhído, b) glicoaldehído, c) metil formato, d) etil metil éter y e) *n*-butironitrilo. Se incluyen las vibraciones anarmónicas de gran amplitud, descritas por ángulos diedros, definidas para los movimientos torsionales en estudio.

## 3.2. Métodos y herramientas usados

Para todo el conjunto molecular definido en la sección 3.1, se obtienen las estructuras moleculares totalmente relajadas de las conformaciones más estables en el estado electrónico fundamental usando metodología *ab initio*. La matriz  $Z$  para la definición de dichas moléculas se muestra en las tablas 3.1 y 3.2.

En estos cálculos, la energía de correlación se tiene en cuenta usando el método de perturbaciones MP2 [208]. Como conjunto de base se usa la base de correlación consistente cuádruple zeta, cc-pVQZ [22] para las moléculas de acetaldehído, glicolaldehído, metil formato y etil metil éter. Esta base polarizada incluye por definición funciones de tipo  $f$  sobre los átomos de hidrógeno y funciones de tipo  $g$  para los átomos pesados. Para la molécula de *n*-butironitrilo se usa una base aumentada de correlación consistente triple zeta, aug-cc-pVTZ [23]. Esta base incluye funciones de tipo  $d$  sobre los átomos de hidrógeno y funciones de tipo  $f$  sobre los átomos pesados, además de incluir funciones difusas. Además de una optimización completa de los parámetros en todos los sistemas moleculares, se calcula la hipersuperficie de energía potencial para la molécula de *n*-butironitrilo en función de sus dos coordenadas torsionales definidas (*ver* figura 3.1). La construcción de esta hipersuperficie de potencial es necesaria para la generación del Hamiltoniano molecular rovibracional. Dicha hipersuperficie se describe en la sección 4.5. Todos los cálculos se realizaron con el paquete Gaussian03 [210].

El conjunto molecular se usará en la calibración y prueba de los métodos y algoritmos desarrollados en este trabajo para el cálculo numérico de derivadas de alta precisión y la selección heurística de ejes moleculares. El objetivo es el cálculo de la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional de moléculas no-rígidas de tamaño y complejidad arbitrarios [212]. Dichos algoritmos se describen detalladamente en el capítulo 4.

**Tabla 3.1:** Definición de la matriz Z de las moléculas: a) acetaldehído, b) glicolaldehído y c) metil formato. X denota un átomo ficticio.

a)

C1							
C2	C1	R21					
O3	C2	R32	C1	A321			
X4	C2	R42	C1	A421	C3	D4213	
H5	C2	R52	X4	A524	C1	D5241	
H6	C1	R61	C2	A612	C3	D6123	$(\theta_1)$
H7	C1	R71	C2	A712	H6	D7126	
H8	C1	R81	C2	A812	H6	D8126	

b)

C1							
C2	C1	R21					
O3	C1	R31	C2	A321			
O4	C2	R42	C1	A421	O3	D4213	$(\theta_1)$
H5	C2	R52	C1	A521	O4	D5214	
H6	O3	R63	C1	A631	C2	D6312	$(\theta_2)$
H7	C1	R71	C2	A712	O3	D7123	
H8	C1	R81	C2	A812	H7	D8127	

c)

O1							
C2	O1	R21					
C3	O1	R31	C2	A312			
O4	C2	R42	O1	A421	C3	D4213	$(\theta_1)$
H5	C2	R52	O1	A521	O4	D5214	
H6	C3	R63	O1	A631	C2	D6312	$(\theta_2)$
H7	C3	R73	H6	A736	O1	D7361	
H8	C3	R83	H7	A837	O1	D8371	

**Tabla 3.2:** Definición de la matriz  $Z$  de las moléculas: d) etil metil éter y e) *n*-butironitrilo.  $X$  denota un átomo ficticio.

d)

C1								
O2	C1	R21						
C3	O2	R32	C1	A321				
C4	C3	R43	O2	A432	C1	D4321	$(\theta_2)$	
H5	C3	R53	O2	A532	C4	D5324		
H6	C3	R63	O2	A632	H5	D6325		
H7	C4	R74	C3	A743	O2	D7432	$(\theta_1)$	
H8	C4	R84	H7	A847	C3	D8473		
H9	C4	R94	H8	A948	C3	D9483		
H10	C1	R101	O2	A1012	C3	D10123	$(\theta_3)$	
H11	C1	R111	H10	A11110	O2	D111102		
H12	C1	R121	H11	A12111	O2	D121112		

e)

C1								
C2	C1	R21						
C3	C2	R32	C1	A321				
C4	C3	R43	C2	A432	C1	D4321	$(\theta_1)$	
X5	C4	R54	C3	A543	C2	D5432		
N6	C4	R64	X5	A645	C3	D6453		
H7	C1	R71	C2	A712	C3	D7123	$(\theta_2)$	
H8	C1	R81	C2	A812	H7	D8127		
H9	C1	R91	C2	A912	H7	D9127		
H10	C2	R102	C1	A1021	C3	D10213		
H11	C2	R112	C1	A1121	H10	D112110		
H12	C3	R123	C2	A1232	C4	D12324		
H13	C3	R133	C2	A1332	H12	D133212		

El programa que implementa los algoritmos desarrollados se construye siguiendo un modelo de ingeniería del *software* [141] y la programación orientada a objetos [144]. La codificación del programa se lleva a cabo usando el lenguaje C++ [211], el cual además de ser muy eficiente, cuenta con las características de la programación orientada a objetos. El análisis y diseño para la implementación del programa se describen detalladamente en el capítulo 4.



---

CAPÍTULO

**CUATRO**

---

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan y discuten los resultados de este trabajo de manera detallada. Como ya se ha mencionado a lo largo del documento, el objetivo de este trabajo es construir el Hamiltoniano rovibracional completo para su posterior resolución. Para ello, el operador de energía cinética se tiene que calcular de manera precisa y en los ejes moleculares apropiados. Los términos cinéticos, que provienen de la matriz  $\mathbf{G}$ , se deben calcular de forma general y deben ser lo suficientemente precisos para ser útiles en cálculos de rotación. En este trabajo se propone el uso de métodos numéricos para alcanzar estos objetivos. Este capítulo está dividido en cinco secciones.

En la sección 4.1 se presenta el tratamiento general de la construcción del Hamiltoniano molecular rovibracional. En esta sección se describe de forma general el tratamiento desarrollado en este trabajo para su construcción y posterior resolución.

En la sección 4.2 se describe el desarrollo y la calibración de un método para el cálculo numérico de las derivadas de alta precisión involucradas en la resolución de la parte cinética del Hamiltoniano rovibracional.

En la sección 4.3 se describe el desarrollo y la calibración de un método híbrido de minimización para la selección óptima de ejes moleculares en el cálculo de la matriz **G** rovibracional.

El proceso de calibración y pruebas de los algoritmos desarrollados, que se presentan en las secciones 4.2 y 4.3, se lleva a cabo sobre el conjunto molecular de calibración descrito en el capítulo 3.

Ambos algoritmos, descritos en las secciones 4.2 y 4.3, se implementan en un programa diseñado para el cálculo heurístico de la matriz **G** rovibracional para moléculas de tamaño arbitrario en ejes moleculares optimizados. El análisis, el diseño y la implementación del *software* se detallan en la sección 4.4.

En la última sección del capítulo, 4.5, se presenta la aplicación de la metodología descrita en las secciones anteriores al tratamiento de una molécula de interés: *n*-butironitrilo.

## 4.1. Construcción del Hamiltoniano molecular rovibracional

El Hamiltoniano molecular de rotación-vibración de un sistema molecular se puede expresar en función de las coordenadas vibracionales de forma general como:

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_{rv} = & \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{ij}(q_1, \dots, q_{3N-6}) \frac{\partial^2}{\partial J_i \partial J_j} + \frac{\partial B_{ij}(q_1, \dots, q_{3N-6})}{\partial J_i} \cdot \frac{\partial}{\partial J_j} \\
 & + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^{3N-6} 2B_{ij}(q_1, \dots, q_{3N-6}) \frac{\partial^2}{\partial J_i \partial p_j} + \left[ \frac{\partial B_{ij}(q_1, \dots, q_{3N-6})}{\partial J_i} \cdot \frac{\partial}{\partial p_j} \right. \\
 & \quad \left. + \frac{\partial B_{ij}(q_1, \dots, q_{3N-6})}{\partial p_j} \cdot \frac{\partial}{\partial J_i} \right] \\
 & + \sum_{i=1}^{3N-6} \sum_{j=1}^{3N-6} B_{ij}(q_1, \dots, q_{3N-6}) \frac{\partial^2}{\partial p_i \partial p_j} + \frac{\partial B_{ij}(q_1, \dots, q_{3N-6})}{\partial p_i} \cdot \frac{\partial}{\partial p_j} \\
 & + V(q_1, \dots, q_{3N-6})
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

donde  $p$  se refiere a las coordenadas de vibración y  $J$  a las coordenadas de rotación. En esta expresión el primer término se refiere a la rotación pura, el segundo a la interacción rotación-vibración, el tercer término a la vibración pura y el último término al potencial.

La construcción del Hamiltoniano molecular expresado como en la ecuación (4.1) requiere del cálculo de la energía cinética y potencial de la forma más precisa posible. En este contexto, recurrir al cálculo numérico de la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional se convierte en una aproximación adecuada. Es necesaria, por tanto, una metodología para calcular con alta precisión las derivadas numéricas involucradas en el cálculo de la parte cinética del Hamiltoniano molecular rovibracional. La ventaja de esta aproximación es que el tratamiento es general para cualquier tipo de coordenadas que puedan expresarse como combinaciones lineales de las coordenadas internas, por ejemplo, coordenadas normales o de simetría.

Por otro lado, se propone una nueva aproximación para la selección óptima de

los ejes moleculares basada en una heurística de minimización, que simplifica el tratamiento de la rotación pura y del acoplamiento de rotación-vibración. De esta forma la obtención de los elementos cinéticos de la matriz  $\mathbf{G}$  se lleva a cabo en ejes moleculares óptimos.

Tanto las funciones cinéticas como de potencial en la ecuación (4.1) se pueden desarrollar como expansiones en serie de Fourier o de Taylor de simetría adaptada a la representación irreducible totalmente simétrica del grupo no-rígido de la molécula:

$$\hat{P}_{a_1} f(q_1, \dots, q_{3N-6}) = f_{a_1}(q_1, \dots, q_{3N-6}) \quad (4.2)$$

## 4.2. Cálculo numérico de la matriz $\mathbf{G}$ rovibracional

La expresión del operador de energía cinética rovibracional de la ecuación (2.88) también se puede expresar de la siguiente forma:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2} (\hat{\mathbf{J}} \mathbf{G}_R \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{J}} \mathbf{G}_{RV} \hat{\mathbf{p}} + \hat{\mathbf{p}} \mathbf{G}_{RV}^T \hat{\mathbf{J}} + \hat{\mathbf{p}} \mathbf{G}_V^T \hat{\mathbf{p}}) + U \quad (4.3)$$

donde  $U$  es el pseudopotencial y las matrices  $\mathbf{G}_R$ ,  $\mathbf{G}_V$  y  $\mathbf{G}_{RV}$  son los componentes de la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional definida en la ecuación (2.86) como:

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_R & \mathbf{G}_{RV} \\ \mathbf{G}_{RV}^T & \mathbf{G}_V \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{X} \\ \mathbf{X}^T & \mathbf{Y} \end{pmatrix}^{-1} \quad (4.4)$$

La matriz  $\mathbf{G}_R$ , de  $3 \times 3$ , contiene los elementos de rotación pura, la matriz  $\mathbf{G}_V$ , con dimensión  $N \times N$ , siendo  $N$  el número de vibraciones, contiene los elementos de vibración pura. La matriz  $\mathbf{G}_{RV}$ , de dimensión  $3 \times N$ , contiene los elementos de acoplamiento rotación-vibración.

Para llevar a cabo el cálculo de la matriz **G** rovibracional son necesarios varios pasos. Uno de éstos es el cálculo de las derivadas involucradas en los elementos de la matriz **X** de rotación-vibración y la matriz **Y** de vibración pura:

$$\begin{aligned} X_{ij} &= \sum_{\alpha}^n m_{\alpha} \left[ r_{\alpha} \times \left( \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial q_i} \right) \right]_j \\ Y_{ij} &= \sum_{\alpha}^n m_{\alpha} \left( \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial q_i} \right) \cdot \left( \frac{\partial r_{\alpha}}{\partial q_j} \right) \end{aligned} \quad (4.5)$$

Estos elementos de matriz se obtienen de la geometría molecular. El punto clave es la obtención de las derivadas de las coordenadas nucleares con respecto a las coordenadas vibracionales. En el caso general, con coordenadas vibracionales arbitrarias, el cálculo analítico de estas derivadas se vuelve complicado y difícilmente generalizable. Un método más general (pero aproximado) es recurrir a cálculos numéricos [73, 112, 117, 124, 126]. Como requisito de este trabajo necesitamos evaluar derivadas numéricas con alta precisión a fin de obtener términos cinéticos que permitan la computación fiable de niveles de rotación.

El tratamiento para la resolución de las derivadas numéricas que se lleva a cabo en este trabajo está basado en la aproximación de diferencias centrales finitas (*ver* ecuaciones 2.105-2.107). El punto de partida es la elección del incremento óptimo de las coordenadas utilizado para su cálculo.

#### 4.2.1. Determinación de incrementos óptimos de coordenadas

Para obtener resultados precisos en la estimación de las derivadas numéricas, se debe usar un valor apropiado para el incremento  $\Delta q_i$  de la ecuación (2.107). De la elección adecuada del incremento en las coordenadas depende en gran parte la precisión del resultado de la derivada calculada por la aproximación de diferencias finitas. Existen dos tipos de errores que afectan la estimación de la primera derivada

de la ecuación (2.107), el error de truncamiento y el error de redondeo.

El error de truncamiento,  $\varepsilon_t$ , proviene de despreciar los términos de orden superior al segundo en las expansiones de Taylor de la ecuación (2.105). En este caso:

$$\varepsilon_t \cong \Delta q_i^2 \cdot \frac{\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^3} \quad (4.6)$$

Este resultado muestra que  $\varepsilon_t$  en la ecuación (2.107) es de orden  $O(\Delta q_i^2)$ . Por otro lado, el orden del error de redondeo,  $\varepsilon_r$ , en la ecuación (2.107) se puede estimar usando aritmética de punto flotante de la forma siguiente. Un valor arbitrario usado en un computador no tiene una representación exacta en binario, por lo que contiene un error fraccionario característico del formato de punto flotante de la máquina,  $\varepsilon_m$ , también llamado unidad de redondeo de máquina o epsilon de la máquina [215]. El error efectivo en  $r_{\alpha j}(q_i)/\Delta q_i$ , factor necesario para el cálculo de las derivadas, en la representación de punto flotante se expresa como la siguiente diferencia:

$$\frac{r_{\alpha j}(q_i)}{\Delta q_i}(1 - \varepsilon_f) - \frac{r_{\alpha j}(q_i)}{\Delta q_i} \quad (4.7)$$

Así, el error de redondeo  $\varepsilon_r$  es aproximadamente [147]:

$$\varepsilon_r \cong \varepsilon_f \left| \frac{r_{\alpha j}(q_i)}{\Delta q_i} \right| \quad (4.8)$$

donde  $\varepsilon_f$  es la precisión fraccionaria con la cual se calcula  $r_{\alpha j}(q_i)$ . Este valor es al menos igual a la precisión de la máquina,  $\varepsilon_m$ . Así, en una primera aproximación se tiene  $\varepsilon_f \approx \varepsilon_m$ .

Teniendo en cuenta estas consideraciones, el error total asociado a la ecuación (2.107) es la suma ( $\varepsilon_r + \varepsilon_t$ ):

$$(\varepsilon_r + \varepsilon_t) = \frac{\Delta q_i^3 (\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)/\partial q_i^3) + \varepsilon_f r_{\alpha j}(q_i)}{\Delta q_i} \quad (4.9)$$

Podemos ahora minimizar el error total de la ecuación (4.9) con respecto a  $\Delta q_i$  como sigue:

$$\frac{\partial}{\partial \Delta q_i}(\varepsilon_r + \varepsilon_t) = 2\Delta q_i \left( \frac{\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^3} \right) - \varepsilon_f \frac{r_{\alpha j}(q_i)}{\Delta q_i^2} = 0 \quad (4.10)$$

obteniendo el incremento óptimo:

$$\Delta q_i = \left[ \varepsilon_f \frac{r_{\alpha j}(q_i)}{(\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)/\partial q_i^3)} \right]^{1/3} \quad (4.11)$$

En la ecuación 4.11 podemos suponer que  $\varepsilon_f = \varepsilon_m$ , el cual para un real en doble precisión usando la representación estándar IEEE 754 es alrededor de  $10^{-16}$  [216]. Este resultado representa el mejor incremento (aproximadamente) de las coordenadas vibracionales que se puede usar para calcular, por diferencias centrales finitas, las derivadas de la ecuación (4.5). Sin embargo, la ecuación (4.5) muestra que son necesarias un total de  $3N$  derivadas, una por cada coordenada cartesiana. Considerando el conjunto de  $3N$  derivadas, se puede calcular un incremento óptimo total como la raíz cuadrada del promedio cuadrático. Así, el incremento óptimo total, el cual se etiquetará como  $h$ , es:

$$h = \left[ \sum_i^N \sum_j^3 \left[ 3\varepsilon_f \cdot \frac{r_{\alpha j}(q_i)}{(\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)/\partial q_i^3)} \right]^{2/3} / 3N \right]^{1/2} \quad (4.12)$$

La expresión para la tercera derivada de la ecuación (4.12) se puede determinar numéricamente a partir de expansiones de Taylor similares a las de la ecuación

(2.105). De esta forma, usando incrementos de  $\Delta q_i$  y  $2\Delta q_i$  se tiene:

$$\begin{aligned}
 r_{\alpha j}(q_i)(x + \Delta q_i) &= (r_{\alpha j}(q_i))_0 + \Delta q_i \left( \frac{\partial r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^2} \right) \Delta q_i^2 \\
 &\quad + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^3} \right) \Delta q_i^3 \dots \\
 r_{\alpha j}(q_i)(x - \Delta q_i) &= (r_{\alpha j}(q_i))_0 - \Delta q_i \left( \frac{\partial r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^2} \right) \Delta q_i^2 \\
 &\quad - \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^3} \right) \Delta q_i^3 \dots
 \end{aligned} \tag{4.13}$$

$$\begin{aligned}
 r_{\alpha j}(q_i)(x + 2\Delta q_i) &= (r_{\alpha j}(q_i))_0 + 2\Delta q_i \left( \frac{\partial r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^2} \right) 4\Delta q_i^2 \\
 &\quad + \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^3} \right) 8\Delta q_i^3 \dots \\
 r_{\alpha j}(q_i)(x - 2\Delta q_i) &= (r_{\alpha j}(q_i))_0 - 2\Delta q_i \left( \frac{\partial r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i} \right) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^2} \right) 4\Delta q_i^2 \\
 &\quad - \frac{1}{3!} \left( \frac{\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^3} \right) 8\Delta q_i^3 \dots
 \end{aligned} \tag{4.14}$$

Eliminando  $\left( \frac{\partial r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i} \right)$  y despejando  $\left( \frac{\partial^3 r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i^3} \right)$  obtenemos,

$$\begin{aligned}
 \partial^3 r_{\alpha}(q_{ij}) / \partial q_{ij}^3 &\cong [r_{\alpha}(q_{ij} + 2\Delta q_{ij}) - r_{\alpha}(q_{ij} - 2\Delta q_{ij}) - 2r_{\alpha}(q_{ij} + \Delta q_{ij}) \\
 &\quad - 2r_{\alpha}(q_{ij} - \Delta q_{ij})] / 2\Delta q_{ij}^3
 \end{aligned} \tag{4.15}$$

El error de truncamiento es de orden  $O(\Delta q_i^2)$  como en la ecuación (2.107). De esta forma, no hay pérdida de precisión asociada al uso de la ecuación (4.15) para la tercera derivada.

El incremento óptimo,  $h$ , definido como en la ecuación (4.12), se determina para tres tipos de coordenadas internas curvilíneas: distancias interatómicas, ángulos de



**Tabla 4.1:** Incrementos óptimos (en Å) de las distancias para el cálculo numérico de las derivadas del conjunto molecular de calibración.

distancia	acetaldehído	glicoaldehído	metil formato	etil metil éter	<i>n</i> -butironitrilo
C—C	$3,83288 \times 10^{-5}$	$3,20070 \times 10^{-5}$	—	$2,54397 \times 10^{-5}$	$3,34799 \times 10^{-5}$ $2,68096 \times 10^{-5}$
C=O	$3,83176 \times 10^{-5}$	$3,21368 \times 10^{-5}$	$3,30891 \times 10^{-5}$	—	—
C—O	—	$3,18239 \times 10^{-5}$	$3,27263 \times 10^{-5}$ $3,25139 \times 10^{-5}$	$2,80591 \times 10^{-5}$ $2,53679 \times 10^{-5}$	—
C—H	$3,82968 \times 10^{-5}$ $3,81577 \times 10^{-5}$	$3,20023 \times 10^{-5}$ $3,19669 \times 10^{-5}$	$3,27239 \times 10^{-5}$ $3,27470 \times 10^{-5}$	$2,82855 \times 10^{-5}$ $2,82550 \times 10^{-5}$	$2,45368 \times 10^{-5}$ $2,49546 \times 10^{-5}$
O—H	—	$3,19844 \times 10^{-5}$	—	—	—
C≡N	—	—	—	—	$3,50796 \times 10^{-5}$

valencia y ángulos diedros. El uso de coordenadas internas facilita la posterior representación en modos normales y en coordenadas de simetría a partir de combinaciones lineales de ellas. Se ha calculado el incremento óptimo para cada una de las coordenadas internas del conjunto de moléculas de calibración definidas mediante las matrices Z de las tablas 3.1 y 3.2. En las tablas 4.1 y 4.2 se muestra un conjunto de coordenadas internas representativas seleccionadas para el conjunto molecular de calibración. En los ángulos diedros se incluyen las coordenadas internas para los movimientos torsionales definidos en el capítulo 3.

Como incrementos iniciales,  $h$ , para la aplicación de la ecuación (4.12) se usaron los valores de  $10^{-2}$  Å para las distancias y  $10^{-3}$  grados para los ángulos, propuestos en un trabajo previo [112]. Los valores óptimos obtenidos para cada parámetro se recogen en las tablas 4.1 y 4.2, para las distancias de enlace y para los ángulos de valencia y diedros, respectivamente.

La tabla 4.1 muestra que para las distancias de enlace los valores de  $h$  calculados son similares en todos los casos. El valor es cercano a  $10^{-5}$  Å. Para los ángulos de valencia y diedros también el incremento óptimo es similar en todos los casos como

**Tabla 4.2:** Incrementos óptimos (en grados) de los ángulos de valencia y diedros para el cálculo numérico de las derivadas del conjunto molecular de calibración.

ángulo	acetalehído	glicolehído	metil formato	etil metil éter	n-butironitrilo
C-C=O	$9,80545 \times 10^{-8}$	$5,84918 \times 10^{-8}$	—	—	—
C-C-O	—	$5,76818 \times 10^{-8}$	—	$4,06724 \times 10^{-8}$	—
C-O-C	—	—	$5,78759 \times 10^{-8}$	$6,79843 \times 10^{-8}$	—
C-C-C	—	—	—	—	$7,56211 \times 10^{-8}$ $8,66338 \times 10^{-8}$
O-C-H	—	—	$6,03496 \times 10^{-8}$ $5,57502 \times 10^{-8}$	$6,49523 \times 10^{-8}$ $5,49151 \times 10^{-8}$	—
C-C-H	$6,66112 \times 10^{-8}$ $7,04859 \times 10^{-8}$	$6,05548 \times 10^{-8}$ $6,09595 \times 10^{-8}$	—	$4,45177 \times 10^{-8}$	$5,19203 \times 10^{-8}$ $5,81474 \times 10^{-8}$
H-C-H	—	—	$6,48551 \times 10^{-8}$ $6,22888 \times 10^{-8}$	$4,35942 \times 10^{-8}$ $4,26554 \times 10^{-8}$	—
O=C-C-H	$6,68968 \times 10^{-8}(\theta_1)$	$5,58529 \times 10^{-8}$	—	—	—
O=C-C-O	—	$5,58630 \times 10^{-8}(\theta_1)$	—	—	—
H-O-C-C	—	$5,58801 \times 10^{-8}(\theta_2)$	—	—	—
O=C-O-C	—	—	$5,71133 \times 10^{-8}(\theta_1)$	—	—
H-C-O-C	—	—	$6,00067 \times 10^{-8}(\theta_2)$	$5,29925 \times 10^{-8}(\theta_3)$	—
H-C-C-O	—	$5,90919 \times 10^{-8}$	—	$4,61821 \times 10^{-8}(\theta_1)$	—
C-C-O-C	—	—	—	$4,74542 \times 10^{-8}(\theta_2)$	—
C-C-C-C	—	—	—	—	$6,14666 \times 10^{-8}(\theta_1)$ $5,49902 \times 10^{-8}(\theta_2)$
C-C-C-H	—	—	—	—	$4,51992 \times 10^{-8}$ $4,28029 \times 10^{-8}$
H-C-C-H	$6,64317 \times 10^{-8}$ $6,80112 \times 10^{-8}$	$5,69317 \times 10^{-8}$	—	—	$4,17761 \times 10^{-8}$
H-C-H-C	—	—	—	$4,32485 \times 10^{-8}$	—
H-C-H-O	—	—	$6,93713 \times 10^{-8}$ $5,78957 \times 10^{-8}$	$5,21353 \times 10^{-8}$ $4,36439 \times 10^{-8}$	—

se puede observar en la tabla 4.2. El valor óptimo del incremento en los ángulos es cercano a  $10^{-7}$  grados.

#### 4.2.2. Extrapolación de Richardson.

En el apartado anterior hemos determinado la mejor aproximación a las derivadas con orden  $O(\Delta q_i^2)$ . Sin embargo, es posible disminuir el error de truncamiento usando la extrapolación de Richardson [114]. De esta forma, la precisión de la derivada obtenida, dado un tamaño de paso apropiado,  $\Delta q_i$ , se puede incrementar mediante la aplicación sucesiva de la extrapolación.

El tratamiento comienza de la siguiente manera. Sea una función  $A$  expresada en función de un parámetro  $h$  de la forma,

$$A = A(h) + a_0 h^{k_0} + O(h^{k_1}) \quad (4.16)$$

Usando dos tipos diferentes de tamaño de paso,  $h$  y  $h/t$ , podemos construir un sistema de dos ecuaciones:

$$\begin{aligned} A &= A(h) + a_0 h^{k_0} + O(h^{k_1}) \\ A &= A(h/t) + a_0 (h/t)^{k_0} + O\left[(h/t)^{k_1}\right] \end{aligned} \quad (4.17)$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones (4.17) para  $A$  se tiene:

$$A = \frac{t^{k_0} A(h/t) - A(h)}{t^{k_0} - 1} + O(h^{k_1}) \quad (4.18)$$

En esta expresión se observa que el error, que originalmente en  $A(h)$  era  $O(h^{k_0})$  tras la extrapolación es de orden  $O(h^{k_1})$ . Usando esta técnica, la ecuación (2.106) se puede reescribir como:

$$\frac{\partial r_{\alpha j}(q_i)}{\partial q_i} = D(h) + Ah^2 + Bh^4 + \dots \quad (4.19)$$

donde  $D(h)$  representa la derivada aproximada dada por la ecuación (2.107) usando un tamaño de paso  $h = \Delta q_i$ .

En este caso, en cada aplicación de la extrapolación el orden del error se reducirá en un factor de  $h^2$ . Incluyendo el término  $Ah^2$  se consigue una mejor aproximación a la primera derivada, con un error reducido de orden  $O(h^2)$  a  $O(h^4)$ . La repetición de este procedimiento con un tamaño de paso diferente permite obtener  $B$  de la ecuación (4.19). En esta forma, el error se reduce a  $O(h^6)$ . La aplicación sucesiva de la técnica permite obtener mejores aproximaciones a la derivada. Usualmente, la secuencia de los valores del tamaño de paso está dada por  $(h, h/2, h/4, \dots)$ . En este caso, se obtiene la siguiente relación de recurrencia entre dos aplicaciones de la extrapolación,  $i$  e  $i+1$ :

$$D_{i+1}(h) \cong \frac{2^{2(i+1)}D_i(h/2) - D_i(h)}{2^{2(i+1)} - 1} \quad (4.20)$$

con error  $O(h^{2(i+2)})$ . Se puede obtener una estimación del error en la derivada como la diferencia entre las dos últimas evaluaciones de la derivada en el procedimiento.

La restricción principal es que el incremento usado para calcular la derivada en el orden más alto de extrapolaciones no debe ser más pequeño que los valores mínimos determinados en el apartado previo 4.2.1. Existen muchas combinaciones diferentes de incrementos iniciales y número de extrapolaciones de Richardson que cumplen esta condición. El objetivo es determinar la pareja óptima incremento + número de extrapolaciones de Richardson. Es necesario tener en cuenta que la extrapolación de Richardson debe comenzar con valores del incremento mayores al óptimo. Por otro lado, incrementos más pequeños que el óptimo producen malas estimaciones. Por lo tanto, los valores de tamaño de paso, obtenidos como el  $h$  óptimo para las coordenadas internas (distancias y ángulos) en el apartado 4.2.1 definen los límites inferiores de los incrementos que se pueden usar en la extrapolación de Richardson. De esta forma, si  $h_l$  representa el tamaño límite del incremento,  $h$  el tamaño inicial

de incremento y  $n$  el número de extrapolaciones de Richardson se tiene:

$$h_l = h/2^n \quad (4.21)$$

Valores de  $n$  mayores a los que satisfagan la ecuación (4.21) producen resultados poco fiables. Sin embargo, son posibles diferentes combinaciones válidas de  $h$  y  $n$ . Para encontrar una combinación óptima, se necesita elegir unos valores de  $h$  y  $n$  que minimicen el error  $\varepsilon$  en el procedimiento.

Como error se propone un índice que mida la diferencia total entre dos aplicaciones sucesivas de la extrapolación de Richardson. Este índice tiene la ventaja de estar relacionado con el número de dígitos significativos, como se muestra a continuación. Para definir este índice, se usa una aproximación similar a la aplicada en la ecuación (4.12), definiendo el índice de error para un conjunto completo de  $m$  coordenadas internas como:

$$\varepsilon = \left[ \sum_k^m \sum_i^N \sum_j^3 [D_{ik}(h/2) - D_{ik}(h)]^2 / [3Nm] \right]^{1/2} \quad (4.22)$$

El pseudocódigo para la aplicación de la extrapolación de Richardson minimizando el error en las derivadas numéricas se muestra a continuación:

**Código 4.1:** Pseudocódigo del algoritmo de extrapolación de Richardson.

**Inicio**

Incremento inicial  $h_0$

**Repetir**  $i=0$  **a**  $n$

*/\* Diferencias finitas \*/*

$t^{k_0}=1$

**Calcular**  $d[i][0] = (f_+ - f_-)/2h$

$h=h/2$

**Repetir**  $j=1$  **a**  $j=i$

*/\* Extrapolación de Richardson \*/*

$t^{k_0}=t^{k_0} * 4$

$d[i][j] = (t^{k_0} * d[i][j-1] - d[i-1][j-1]) / (t^{k_0} - 1)$

**Fin\_repetir**

```

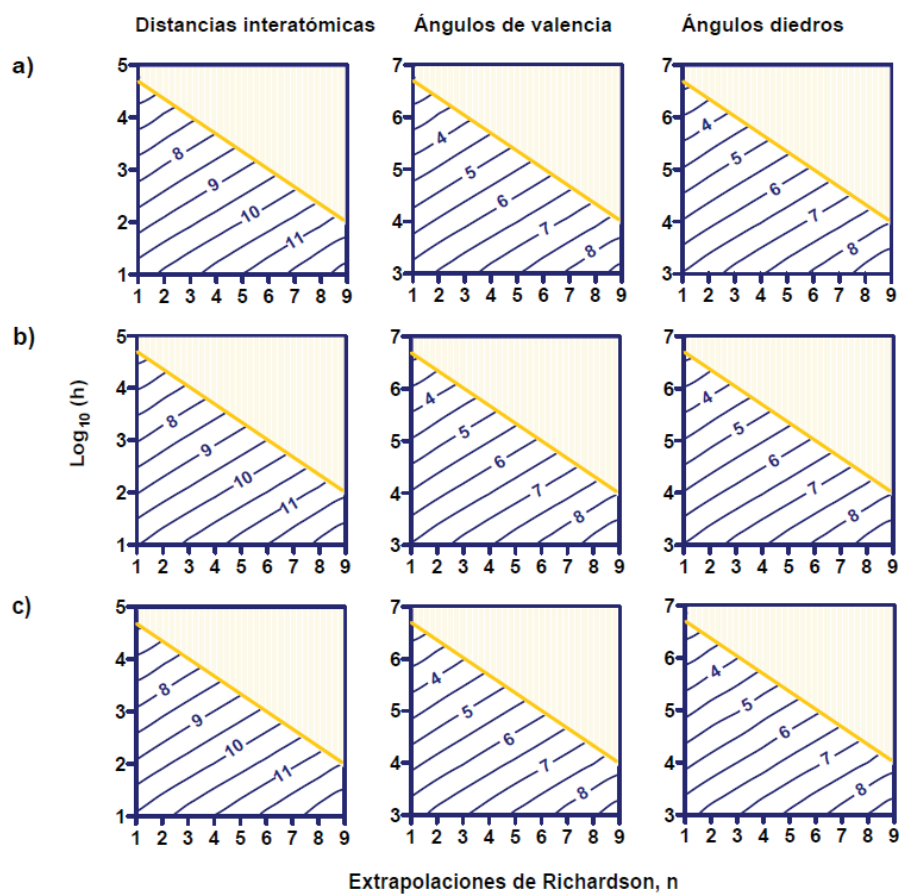
Fin_repetir
    /* Estimación del error */
    error=abs(d[n][n]-d[n][n-1])
Devolver valor óptimo de la derivada numérica d[i][j]
Fin

```

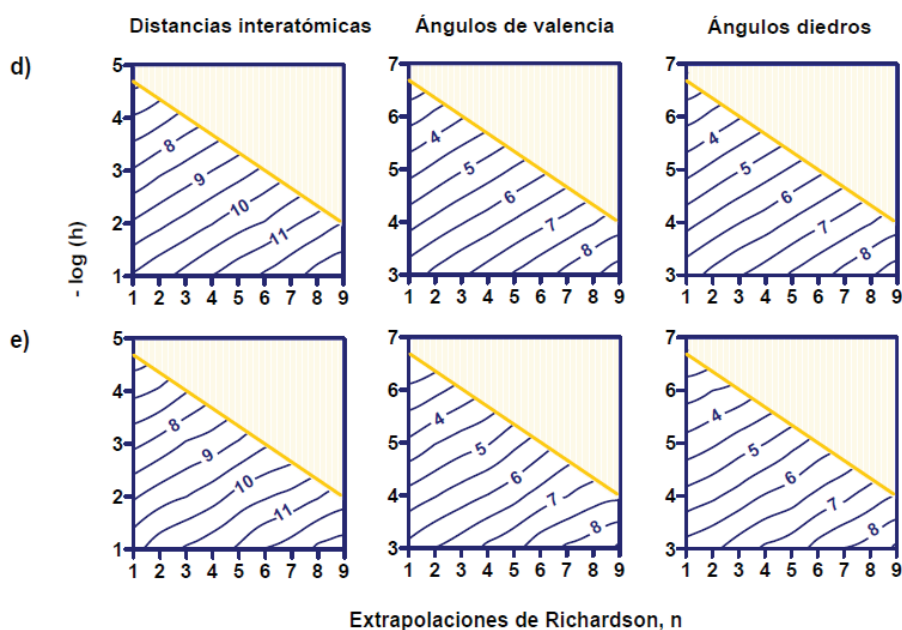
Para analizar la variación del error como una función de  $h$  y  $n$  se define un conjunto de puntos para diferentes valores de  $h$  y  $n$ . Para las distancias se usan valores de  $h$  entre  $10^{-1}$  y  $10^{-5}$  Å. Para los ángulos, se consideran valores entre  $10^{-3}$  y  $10^{-7}$  grados. En ambos casos, se usan intervalos de  $n$  de 1 a 9 extrapolaciones de Richardson. El estudio se realiza sobre el conjunto de moléculas de calibración descrito en el capítulo 3 (ver figura 3.1).

La figura 4.1 muestra la variación del error,  $\epsilon$ , en las derivadas como función de los parámetros  $h$  y  $n$  en el conjunto molecular de calibración. Para manejar valores más significativos, se usan los logaritmos decimales negativos de  $h$  y del error. Los resultados muestran que el error calculado para las distancias, por un lado, y los ángulos, por el otro, son similares en las cinco moléculas. Usando esta aproximación los valores de los logaritmos decimales negativos son aproximadamente el número de dígitos en nuestra derivada calculada. Usando la figura 4.1 se seleccionan las combinaciones apropiadas de  $h$  y  $n$ . Se seleccionan soluciones con valores de  $h$  pequeños en comparación con los valores usuales de la correspondiente coordenada interna. De esta manera, se eligen valores de  $h = 10^{-2}$  Å y  $n = 9$  para distancias. Para ángulos de valencia y diedros se selecciona como combinación óptima  $h = 10^{-4}$  grados y  $n = 9$ . En estos casos, el error se encuentra alrededor de  $10^{-12}$  y  $10^{-8}$  en distancias y ángulos, respectivamente, en todas las moléculas del conjunto.

Con los datos previos de los errores encontrados, se puede obtener una estimación del número de dígitos significativos. A tal fin, se necesita conocer el orden de las derivadas. Para ello se calculan los valores promedio de las derivadas de las distancias y los ángulos en el conjunto de moléculas en estudio. Se usa el conjunto de



**Figura 4.1:** Logaritmo decimal negativo de los errores en las derivadas numéricas del conjunto molecular de calibración. La zona en color amarillo representa combinaciones prohibidas del tamaño de paso,  $h$  y número de extrapolaciones de Richardson,  $n$ . a) acetaldehído, b) glicolaldehído, c) metil formato, d) etil metil éter, e)  $n$ -butironitrilo.



**Figura 4.1:** (Continuación). Logaritmo decimal negativo de los errores en las derivadas numéricas del conjunto molecular de calibración. La zona en color amarillo representa combinaciones prohibidas del tamaño de paso,  $h$  y número de extrapolaciones de Richardson,  $n$ . a) acetaldehído, b) glicolaldehído, c) metil formato, d) etil metil éter, e)  $n$ -butironitrilo.

distancias, ángulos de valencia y ángulos diedros de la tablas 4.1 y 4.2. Para cada uno de éstos parámetros se calcula la derivada y se obtiene un promedio como el valor absoluto del sumatorio de cada derivada obtenida entre  $3N$  coordenadas de cada sistema molecular. Considerando las cinco moléculas en estudio, se obtiene un promedio de  $10^{-2}$  para distancias y entre  $1$  y  $10^{-1}$  para ángulos. Estos datos, junto con las estimaciones previas del error, permiten obtener el número de dígitos significativos en el procedimiento. De esta manera, usando las combinaciones de  $h$  y  $n$  propuestas se tienen 10 y 7-8 dígitos significativos para distancias y ángulos, respectivamente.



## 4.2.3. Aplicación al conjunto de calibración.

La metodología propuesta se aplica en el cálculo de los términos cinéticos del Hamiltoniano vibracional que corresponden a los movimientos torsionales representados en la figura 3.1 para el conjunto de moléculas de calibración. Usando las combinaciones  $h$  y  $n$  óptimas, se obtiene la matriz **G** rovibracional. La tabla 4.3 recoge los términos cinéticos vibracionales obtenidos, usando la nomenclatura  $B_{ij} = \hbar^2 g_{ij}/2$ .

**Tabla 4.3:** Constantes cinéticas vibracionales para los movimientos de torsión del conjunto molecular de calibración. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ .

<b>B</b>	<b>acetaldehído</b>	<b>glicoaldehído</b>	<b>metil formato</b>	<b>etil metil éter</b>	<b>n-butironitrilo</b>
$B_{\theta_1}$	7,7431	4,1289	5,7798	1,8290	1,2300
$B_{\theta_2}$	—	22,5141	6,9951	6,4865	5,7585
$B_{\theta_3}$	—	—	—	6,6927	—
$B_{\theta_1, \theta_2}$	—	-2,6465	-2,7507	-0,0405	-0,5612
$B_{\theta_1, \theta_3}$	—	—	—	-0,5988	—
$B_{\theta_2, \theta_3}$	—	—	—	-1,1365	—

De los resultados se observa que existe acoplamiento cinético significativo entre los movimientos torsionales (términos  $B_{\theta_1, \theta_2}$ ,  $B_{\theta_1, \theta_3}$  y  $B_{\theta_2, \theta_3}$ ). En particular, son importantes los términos de acoplamiento en el glicoaldehído y metil formato. Por lo tanto, estos movimientos vibracionales están fuertemente acoplados. Así, modelos no-acoplados vibracionales, aún siendo anarmónicos, no pueden describir de manera apropiada la estructura vibracional torsional de estas moléculas. De este ejemplo de aplicación, se concluye que es necesaria la construcción de un Hamiltoniano vibracional anarmónico incluyendo acoplamiento entre las coordenadas para el tratamiento adecuado de moléculas no-rígidas de este tipo.

Los valores de las constantes cinéticas obtenidas en este trabajo se han comparado con algunos valores publicados por otros autores, los cuales se recogen en la tabla

4.4. En esta tabla se puede observar que la  $B$  para el movimiento de torsión del grupo metilo en el acetaldehído obtenida por Muñoz-Caro *et al.* [60] concuerda razonablemente con el obtenido en este trabajo. En el caso de las constantes cinéticas obtenidas para las moléculas de glicolaldehído [92], metil formato [93] y etil metil éter [106], los resultados obtenidos por Senent *et al.* concuerdan favorablemente con nuestros resultados. Por otro lado, no se han publicado valores de las constantes cinéticas para el *n*-butironitrilo.

**Tabla 4.4:** Constantes cinéticas vibracionales obtenidas en trabajos previos por otros autores. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ .

$B$	acetaldehído <sup>a</sup>	glicolaldehído <sup>b</sup>	metil formato <sup>c</sup>	etil metil éter <sup>d</sup>
$B_{\theta_1}$	7,6780	4,1345	5,7788	1,8241
$B_{\theta_2}$	—	22,4992	6,9948	6,4762
$B_{\theta_3}$	—	—	—	6,7570
$B_{\theta_1, \theta_2}$	—	-2,6440	-2,7498	-0,0344
$B_{\theta_1, \theta_3}$	—	—	—	-0,6465
$B_{\theta_2, \theta_3}$	—	—	—	-1,1327

<sup>a</sup>Ref. [60], datos a nivel MP2/6-311G(d,p).

<sup>b</sup>Ref. [92], datos a nivel MP2/cc-pVQZ.

<sup>c</sup>Ref. [93], datos a nivel MP2/cc-pVTZ.

<sup>d</sup>Ref. [106], datos a nivel CCSD(T)/cc-pVTZ.

El tratamiento propuesto en los apartados 4.2.1 y 4.2.2 permite obtener derivadas de las posiciones nucleares con respecto a las coordenadas de vibración con gran precisión. Sin embargo, no conocemos cuan fiables serían los términos cinéticos,  $B$ 's, obtenidos finalmente de la matriz  $\mathbf{G}$ . Podemos abordar este problema de forma empírica evaluando los mismos términos cinéticos con el mismo programa y en la misma máquina en diferentes sistemas operativos. En este caso se trabaja con Windows® y Linux, y se usan los mismos casos de prueba de la tabla 4.3. La tabla 4.5 recoge los resultados en ambos sistemas para los términos cinéticos vibracionales considerados en el conjunto de moléculas de calibración.

**Tabla 4.5:** Comparación de las constantes cinéticas vibracionales, usando el conjunto molecular de calibración, obtenidas con el programa compilado en los sistemas operativos Windows® (W) y Linux (L). Datos en  $\text{cm}^{-1}$ .

$B$	acetaldehído	glicolaldehído	metil formato	etil metil éter	$n$ -butironitrilo
$B_{\theta_1}$ (W)	7,743128636860	4,128962448603	5,779891260774	1,829018855920	1,23004623184
$B_{\theta_1}$ (L)	7,743128608669	4,128962433768	5,779891277610	1,829019139993	1,230046296619
$B_{\theta_2}$ (W)	—	22,514102910159	6,995153749434	6,486525087151	5,758581834524
$B_{\theta_2}$ (L)	—	22,514101816660	6,995154437457	6,486524821242	5,758582493517
$B_{\theta_3}$ (W)	—	—	—	6,692732810653	—
$B_{\theta_3}$ (L)	—	—	—	6,692734061988	—
$B_{\theta_1, \theta_2}$ (W)	—	-2,646526964361	-2,750706501852	-0,040559140898	-0,561267320290
$B_{\theta_1, \theta_2}$ (L)	—	-2,646526837661	-2,750706630422	-0,040559266110	-0,561267262044
$B_{\theta_1, \theta_3}$ (W)	—	—	—	-0,598811730404	—
$B_{\theta_1, \theta_3}$ (L)	—	—	—	-0,598811768668	—
$B_{\theta_2, \theta_3}$ (W)	—	—	—	-1,136572449523	—
$B_{\theta_2, \theta_3}$ (L)	—	—	—	-1,136572463190	—

De la comparación entre los resultados se puede observar que en el peor de los casos el cambio se observa a partir de la sexta cifra decimal. Es decir, el algoritmo implementado proporciona términos cinéticos fiables al menos hasta la millonésima de  $\text{cm}^{-1}$ .

### 4.3. Selección óptima de ejes moleculares

Una parte fundamental en la construcción del Hamiltoniano rovibracional es la definición de los ejes de rotación, es decir, de los ejes fijos en la molécula. Una adecuada selección de estos ejes es fundamental para generar la forma más simplificada del Hamiltoniano.

La definición adecuada de dichos ejes comienza con la determinación de la energía cinética en términos de un conjunto apropiado de coordenadas (*ver* apartado 2.2.2). El uso de las condiciones de Eckart-Sayvetz permite definir la orientación de los ejes fijos en la molécula. Sin embargo, esta orientación sólo es óptima respecto al acoplamiento rotación-vibración para vibraciones de muy baja amplitud. En cualquier caso, la orientación de los ejes se refleja en los elementos cinéticos, es decir, en la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional. Consideremos la matriz  $\mathbf{G}$  en más detalle.

La matriz  $\mathbf{G}$ , definida en términos de las submatrices  $\mathbf{G}_R$ ,  $\mathbf{G}_V$  y  $\mathbf{G}_{RV}$  en la ecuación 4.4, se puede considerar como la inversa de una matriz de bloques [218]. En este caso, los bloques son las matrices  $\mathbf{I}$ ,  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ :

$$\begin{aligned} \mathbf{G} &= \begin{pmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{X} \\ \mathbf{X}^T & \mathbf{Y} \end{pmatrix}^{-1} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}_R & \mathbf{G}_{RV} \\ \mathbf{G}_{RV}^T & \mathbf{G}_V \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} \mathbf{I}^{-1} + \mathbf{I}^{-1}\mathbf{X}(\mathbf{Y} - \mathbf{X}^T\mathbf{I}^{-1}\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{I}^{-1} & -\mathbf{I}^{-1}\mathbf{X}(\mathbf{Y} - \mathbf{X}^T\mathbf{I}^{-1}\mathbf{X})^{-1} \\ -(\mathbf{Y} - \mathbf{X}^T\mathbf{I}^{-1}\mathbf{X})^{-1}\mathbf{X}^T\mathbf{I}^{-1} & (\mathbf{Y} - \mathbf{X}^T\mathbf{I}^{-1}\mathbf{X})^{-1} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.23)$$

De esta forma, las submatrices de la matriz  $\mathbf{G}$  dependen del complemento de Schur [219] del tensor de inercia  $\mathbf{I}$ :  $\mathbf{Y} - \mathbf{X}^T \mathbf{I}^{-1} \mathbf{X}$ . En particular, la submatriz  $\mathbf{G}_V$  está dada por la inversa de este factor.

Por otro lado, en la ecuación (2.90) se puede ver que el Hamiltoniano rovibracional depende de los elementos de matriz  $g_{ij}$ . No es por tanto estrictamente correcto discutir la rotación, el acoplamiento rovibracional y la vibración en términos de las matrices  $\mathbf{I}$ ,  $\mathbf{X}$  e  $\mathbf{Y}$ , ya que está involucrada una inversión de matriz y los elementos originales están mezclados, como se puede ver en la ecuación (4.23). Tratamientos tradicionales como los basados en ejes principales de inercia o en las condiciones de Eckart-Sayvetz se centran en las matrices  $\mathbf{I}$  y  $\mathbf{X}$ , respectivamente. No actúan, por tanto, directamente sobre el Hamiltoniano. En este trabajo se propone un tratamiento que permita obtener la orientación de los ejes fijos en la molécula de forma que se minimicen específicamente los elementos cinéticos del Hamiltoniano rovibracional deseados. De esta forma, la selección de la orientación más apropiada del sistema de ejes fijos queda relacionada con la minimización de elementos específicos de la matriz cinética rovibracional  $\mathbf{G}$  [217].

Consideremos ahora el efecto de la rotación sobre la matriz  $\mathbf{G}$ . La rotación de coordenadas se puede definir matemáticamente como la matriz de rotación  $\mathbf{A}$  (ver ecuación 2.43) operando sobre las coordenadas  $\mathbf{r}$ , generando un nuevo conjunto de coordenadas  $\mathbf{r}' = \mathbf{A} \cdot \mathbf{r}$ . Por lo tanto:

$$\begin{aligned}\mathbf{I}' &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{A}^T \\ \mathbf{X}' &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{X}\end{aligned}\tag{4.24}$$

Al igual que las coordenadas, las derivadas de las coordenadas también se rotan,  $\mathbf{D}' = \mathbf{A} \cdot \mathbf{D}$ . Sin embargo, la matriz  $\mathbf{Y}$  está definida por el producto  $\mathbf{D}^T \cdot \mathbf{D}$ . Por lo tanto,

$$\mathbf{D}'^T \cdot \mathbf{D}' = \mathbf{D}^T \mathbf{A}^T \mathbf{A} \mathbf{D} = \mathbf{D}^T \cdot \mathbf{D}\tag{4.25}$$

debido a la ortogonalidad de la matriz  $\mathbf{A}$  y a la consecuente preservación del producto interno. En otras palabras, la matriz  $\mathbf{Y}$  es independiente de la rotación.

El efecto de la rotación de los ejes sobre la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional se determina usando las ecuaciones (4.23) y (4.24). Es conveniente empezar con el complemento de Schur de  $\mathbf{I}'$  que se transforma como:

$$\mathbf{Y}' - \mathbf{X}'^T \mathbf{I}'^{-1} \mathbf{X}' = \mathbf{Y} - (\mathbf{X}^T \mathbf{A}^T)(\mathbf{A} \mathbf{I}^{-1} \mathbf{A}^T)(\mathbf{A} \mathbf{X}) = \mathbf{Y} - \mathbf{X}^T \mathbf{I}^{-1} \mathbf{X} \quad (4.26)$$

Las ecuaciones (4.23) y (4.26) muestran que la submatriz  $\mathbf{G}_V$  es invariante frente a la rotación de ejes. Sustituyendo las ecuaciones (4.24) y (4.26) en (4.23) se obtienen las submatrices transformadas de rotación pura  $\mathbf{G}_V$  y rovibracional  $\mathbf{G}_{RV}$  como:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}'_R &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{G}_R \cdot \mathbf{A}^T \\ \mathbf{G}'_{RV} &= \mathbf{A} \cdot \mathbf{G}_{RV} \end{aligned} \quad (4.27)$$

Por lo tanto, una vez que se conoce la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional inicial, se puede obtener la correspondiente matriz  $\mathbf{G}'$  en un nuevo conjunto de coordenadas de rotación por medio de la matriz  $\mathbf{A}$ , cuyos elementos de matriz toman valores diferentes para cada elección de los ángulos de Euler  $(\theta, \phi, \psi)$  (ver ecuación 2.43).

En este trabajo se propone obtener los ángulos de Euler óptimos definiendo una función de coste  $f$  de la forma:

$$f(\theta, \phi, \psi) = \sum_i \sum_j |g_{ij}(\theta, \phi, \psi)| \quad (4.28)$$

Los  $g_{ij}$  de la ecuación (4.28) son los elementos de matriz  $\mathbf{G}$  de interés, por ejemplo, elementos de rotación pura o de rotación-vibración. Las unidades habituales de estos elementos son  $(\text{amu } \text{\AA}^2)^{-1}$ .

### 4.3.1. Minimización de la función de coste

Considerando la función de coste  $f$  de la ecuación (4.28), el objetivo es encontrar los valores de los ángulos de Euler,  $(\theta, \phi, \psi)$ , que definen el mínimo global de  $f$ .

La localización del mínimo global de la función de coste  $f(\theta, \phi, \psi)$  de la ecuación (4.28) se puede realizar por SA (*ver* apartado 2.3.3). En esta aproximación, la “temperatura”,  $T$ , es un parámetro elegido inicialmente con un valor alto de la función de coste  $f$ . SA es un proceso iterativo [153, 220]. En cada iteración se considera el estado actual de  $f(\theta, \phi, \psi)$  dado por los ángulos de Euler. Después,  $\theta$ ,  $\phi$ , y  $\psi$  se alteran aleatoriamente y probabilísticamente se decide si el estado actual se cambia a uno nuevo o permanece en el estado inicial. La decisión se toma aplicando la condición de Metropolis [155], la cual usa la distribución de probabilidad de Boltzmann:  $\exp[-f(\theta, \phi, \psi)/T]$ . Este proceso se repite hasta que el sistema “termalice”, es decir, hasta que éste alcance un estado estacionario o esté suficientemente cerca de él. Entonces, el proceso se repite para valores decrecientes de la “temperatura” (*freezing*). A lo largo de este procedimiento, la función  $f$  explora todo el espacio de definición usando desplazamientos aleatorios, lo cual define una cadena de Markov. Como la temperatura va bajando, la función se localiza alrededor del mínimo global, o, al menos, en un mínimo local suficientemente bajo.

La estrategia general del SA requiere la especificación de varios parámetros, cuya calibración e implementación en los componentes algorítmicos de este trabajo se tratarán con detalle en el apartado 4.3.2.

Encontrar el mínimo global, o un mínimo local lo suficientemente bajo, mediante SA puede requerir un gran número de evaluaciones de la función de coste. Sin embargo, es importante tener en cuenta que un método de optimización global es solamente necesario para localizar la cuenca del mínimo global. Después de esto, se

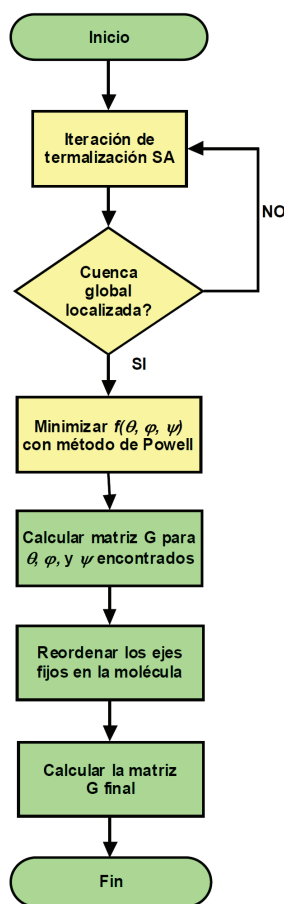
puede recurrir a las técnicas de minimización local, las cuales son menos costosas en términos de evaluaciones de la función de coste. Así, se pueden construir métodos híbridos SA + minimización local [168–170, 172, 175], los cuales han demostrado ser eficientes y menos costosos computacionalmente que el simple uso de una heurística.

Hay muchos algoritmos de minimización local que se pueden combinar con métodos heurísticos de minimización global. Algunos de ellos están basados en la evaluación de la función, otros usan información del gradiente, como los métodos de gradiente conjugado, y otros usan una aproximación cuasi-Newton estimando la matriz Hessiana. Para evitar el cálculo del gradiente de la función de coste, se selecciona un método basado en la evaluación directa de la función [147]. En particular, en este trabajo se usa el método de optimización de Powell.

El método de Powell es un método de minimización local multidimensional de conjunto de direcciones. El método trabaja manteniendo un conjunto de direcciones independientes  $u_1, u_2, \dots, u_n$ , llevando a cabo búsquedas lineales sucesivas a lo largo de las direcciones  $u_i$ 's en una manera cíclica [146] (*ver* apartado 2.3.3). Combinando SA con el método de Powell se obtiene un método de optimización global multidimensional que tiene bajo control el número de evaluaciones de la función de coste. La figura 4.2 muestra esquemáticamente la lógica del procedimiento de optimización global híbrido SA + Powell propuesto.

En la primera parte del proceso se lleva a cabo la localización de la cuenca del mínimo global, o un mínimo lo suficientemente bajo. Se aplica un proceso de parada que permita decidir que se está en una zona de mínimo. El proceso no debe requerir un gran número de iteraciones de termalización de SA, es decir, un gran número de evaluaciones de la función de coste. Una vez que se decide, mediante el criterio de parada, que se está en la zona del pozo del mínimo global, se lleva a cabo la minimización de la función de coste por medio del método multidimensional de Powell. En





**Figura 4.2:** Esquema del procedimiento SA + Powell.

este paso, se obtiene el mínimo global de la función. Posteriormente, con los valores de los ángulos de Euler con los que se obtuvo la función de coste mínima, se calcula la matriz **G** rovibracional como función de dichos ángulos. En el siguiente paso, se establece un ordenamiento uniforme de los ejes fijos en la molécula (*ver* figura 4.2). En esta forma, se previenen ambigüedades en la selección de los ejes en el procedimiento estocástico del SA. Así, se considera que la técnica SA + Powell sólo provee la dirección de tres ejes mutuamente ortogonales. Para la reordenación de los ejes se propone el siguiente procedimiento.

El primer paso es el etiquetado de los ejes. En forma análoga a los ejes principales de inercia, se definen los ejes  $a$ ,  $b$  y  $c$ , de forma que los elementos diagonales de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ , los cuales dependen de  $\mathbf{I}^{-1}$ , sigan el orden  $g_{aa} > g_{bb} > g_{cc}$ . De esta forma, la clave es identificar el orden de los elementos diagonales en la submatriz  $\mathbf{G}_R$  e intercambiar los ejes fijos en la molécula apropiadamente. Este intercambio corresponde a un intercambio de filas en la matriz de rotación  $\mathbf{A}$ . Para tal fin, se aplica una operación de intercambio de filas usando una matriz elemental  $\mathbf{T}$  [30]. Los elementos de la matriz elemental  $\mathbf{T}_{i,j}$  que cambia las filas  $i$  y  $j$  se obtienen por intercambio de las filas  $i$  y  $j$  en la matriz identidad:

$$T_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & \ddots & & & \\ & & 0 & \dots & 1 \\ & & & \ddots & \\ & & 1 & \dots & 0 \\ & & & & \ddots & \\ & & & & & 1 \end{bmatrix} \quad (4.29)$$

Después de etiquetar correctamente los ejes, se selecciona el sentido positivo de cada uno. Considerando que trabajando en coordenadas internas el primer átomo forma parte de la definición del esqueleto (*frame*) molecular definimos el sentido de los ejes  $a$  y  $b$  de forma que las correspondientes coordenadas cartesianas del primer átomo sean positivas. Puesto que  $r' = \mathbf{A} \cdot r$ , si la primera o segunda coordenadas de  $r'$  son negativas basta con multiplicar por  $-1$  la fila correspondiente de  $\mathbf{A}$ . Para obtener un sistema de coordenadas de mano derecha, el eje  $c$  se define como  $c = a \times b$ . A tal efecto basta considerar que la primera fila de  $\mathbf{A}$  nos da las coordenadas de un vector unidad sobre  $a$ . Análogamente, la segunda fila de  $\mathbf{A}$  proporciona un vector unidad sobre  $b$ . Por lo tanto  $c$ , la tercera fila de  $\mathbf{A}$ , se obtiene como el producto vectorial de las dos filas anteriores.

El resultado puede corresponder a los valores existentes de la tercera fila de la matriz  $\mathbf{A}$  o a dichos valores cambiados de signo. Con esto, obtendríamos la nueva matriz de rotación como  $\mathbf{B} \cdot \mathbf{A}$  donde  $\mathbf{B}$  se define como:

$$\mathbf{B} = \begin{bmatrix} \alpha & 0 & 0 \\ 0 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \gamma \end{bmatrix} \quad (4.30)$$

con  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  igual a +1 ó -1 dependiendo si es necesario invertir o no el sentido de los ejes  $a$ ,  $b$  y  $c$ , respectivamente. A su vez, definiendo  $\mathbf{C}_{ij} = \mathbf{B} \cdot \mathbf{T}_{ij}$  se comprueba que  $\mathbf{C}_{i,j} = \mathbf{C}_{i,j}^{-1} = \mathbf{C}_{i,j}^T$ . Por lo tanto, teniendo en cuenta las ecuaciones (4.26) y (4.27), el intercambio de los ejes de rotación  $i$  y  $j$  produce unas nuevas submatrices intercambiadas  $\mathbf{G}_R^S$ ,  $\mathbf{G}_{RV}^S$ ,  $\mathbf{G}_V^S$  dadas por:

$$\begin{aligned} \mathbf{G}_R^S &= \mathbf{C}_{i,j} \cdot \mathbf{G}_R \cdot \mathbf{C}_{i,j} \\ \mathbf{G}_{RV}^S &= \mathbf{C}_{i,j} \cdot \mathbf{G}_{RV} \\ \mathbf{G}_V^S &= \mathbf{G}_V \end{aligned} \quad (4.31)$$

El intercambio sucesivo de ejes se lleva a cabo aplicando las correspondientes matrices elementales  $\mathbf{T}$ . La ecuación (4.31) permite obtener los elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  con el etiquetado deseado de los ejes fijos en la molécula.

Con los ejes debidamente ordenados y etiquetados se lleva a cabo la evaluación final de la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional para los ejes óptimos obtenidos.

#### 4.3.2. Calibración del tratamiento híbrido propuesto SA + Powell

Como se ha mencionado anteriormente, la estrategia general del SA, admite un gran número de implementaciones específicas. En este caso, donde la función de coste a minimizar está dada por la ecuación (4.28), el pseudocódigo 4.2 muestra la

aproximación propuesta.

**Código 4.2:** Pseudocódigo para el procedimiento adaptativo híbrido SA + Powell.

```

Inicio
   $\alpha$ : Parámetro inicial. Máxima variación permitida para los
    ángulos  $\theta$ ,  $\phi$  y  $\psi$ 
   $\beta$ : Parámetro inicial. Incremento porcentual para la
    temperatura inicial
  Calcular  $\theta$ ,  $\phi$  y  $\psi$  aleatoriamente
  Calcular  $f_0(\theta, \phi, \psi)$ 
  Repetir  $i=1$  a 100: Hace una inspección general del espacio
    de definición
    Calcular  $\theta$ ,  $\phi$  y  $\psi$  aleatoriamente
    Calcular  $f(\theta, \phi, \psi)$ 
    Si  $f_0 < f$  Entonces
       $f_0 = f$ 
    Fin_si
  Fin_repetir
   $T = (1 + \beta) * f_0$ : Selecciona la temperatura inicial,  $T_0$  ( $\beta\%$  más
    alto que la máxima  $f$  localizada)
  Repetir_mientras: Ciclos de enfriamiento
    Repetir  $i \leftarrow 1$  a Niter: Niter es el número de iteraciones
      para la termalización
      /* Generando la cadena de estados de Markov */
       $\theta = \theta + \alpha * \text{random}(0, 1)$ 
       $\phi = \phi + \alpha * \text{random}(0, 1)$ 
       $\psi = \psi + \alpha * \text{random}(0, 1)$ 
      /* Permitiendo explorar el intervalo completo de los
        ángulos de Euler */
      Si  $\theta > \pi$  Entonces  $\theta = \theta - \pi$ 
      Si  $\phi > 2\pi$  Entonces  $\phi = \phi - 2\pi$ 
      Si  $\psi > 2\pi$  Entonces  $\psi = \psi - 2\pi$ 
      Calcular  $f_1(\theta, \phi, \psi)$ 
      /* Aplicando algoritmo de Metrópolis */
      Si  $f_1 < f_0$  Entonces
         $f_0 = f_1$ 
      Sino
         $\delta = f_1 - f_0$ 
        Si  $\exp(-\delta/T) > \text{random}(0, 1)$  Entonces
           $f_0 = f_1$ 
        Fin_si
      Fin_si
    Fin_repetir
     $T = g(T)$ :  $g$  es una función de decrecimiento tal que  $T_{i+1} < T_i$ 
Hasta criterio de parada
Devolver últimos (óptimos) valores de  $\theta$ ,  $\phi$  y  $\psi$ 
Fin

```

En el pseudocódigo 4.2, se observa que existen varios parámetros por determinar: el valor del cambio máximo permitido en los ángulos de Euler ( $\alpha$ ); la temperatura inicial dada ( $\beta$ ); el número de iteraciones necesarias para llevar a cabo la termalización ( $N_{iter}$ ), es decir, la longitud de la cadena de Markov; la función  $g(T)$  dando la velocidad de decremento de la temperatura y una condición de parada o finalización del procedimiento.

Usando el conjunto de moléculas no-rígidas descrito en la sección 3.1 en sus conformaciones de equilibrio y las coordenadas vibracionales definidas para los movimientos torsionales (*ver* figura 3.1), se determinan los diferentes parámetros del método híbrido de minimización implementado, SA + Powell. A continuación se describe el proceso de calibración de cada parámetro.

#### **Función de coste, $f(\theta, \phi, \psi)$**

Se han elegido tres funciones de coste definidas como:

$$\begin{aligned}
 f(\mathbf{G}_R) &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^3 |g_{i,j}(\theta, \phi, \psi)| && \text{caso a)} \\
 f(\mathbf{G}_{RV}) &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=3+i}^{3N-3} |g_{i,j}(\theta, \phi, \psi)| && \text{caso b)} \\
 f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV}) &= \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^3 |g_{i,j}(\theta, \phi, \psi)| && \text{caso c)} \\
 &\quad + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=3+i}^{3N-3} |g_{i,j}(\theta, \phi, \psi)| && 
 \end{aligned} \tag{4.32}$$

El caso a) corresponde a la minimización de los términos rotacionales puros, no-diagonales, en la submatriz  $\mathbf{G}_R$ . El caso b) minimiza los elementos de la submatriz  $\mathbf{G}_{RV}$  de interacción de rotación-vibración. Ésta es una matriz de dimensiones  $3 \times n$ , siendo  $n$  el número de vibraciones en el modelo rovibracional. Finalmente, el caso c) combina los dos casos previos y corresponde a la minimización de los términos de la submatriz  $\mathbf{G}_{RV}$  + los términos no-diagonales

de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ . El espacio de definición o búsqueda, está dado por los intervalos de los ángulos de Euler:  $0 \leq \theta \leq \pi$ ,  $0 \leq \phi \leq 2\pi$  y  $0 \leq \psi \leq 2\pi$ .

Dada una función de coste, se usa la función promedio,  $\langle f \rangle$ , para determinar el valor de los parámetros que se usan en el algoritmo SA. Usando un criterio de aceptación probabilística, como es la condición de Metropolis [155], es posible probar [220] que el valor de  $\langle f \rangle$  es simplemente el valor promedio de la función  $f$  calculada:

$$\langle f \rangle \approx \sum_{i=1}^N f_i / N \quad (4.33)$$

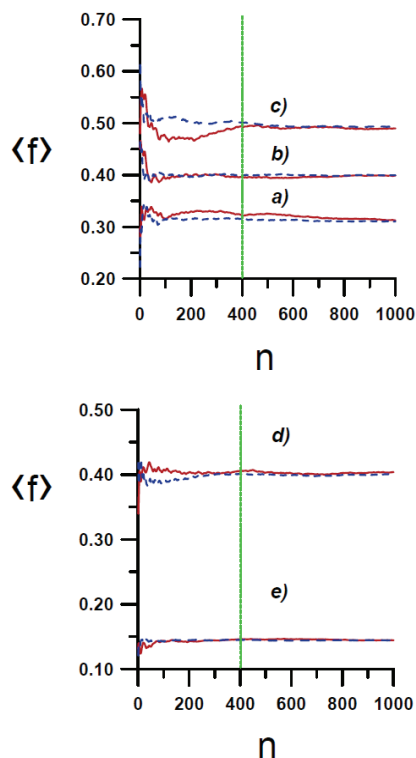
Esta aproximación llega a ser exacta cuando  $N$  tiende a infinito. Calibremos ahora cada uno de los parámetros del algoritmo.

#### Desplazamiento máximo permitido, $\alpha$

El primer parámetro a determinar es el desplazamiento máximo permitido,  $\alpha$ , para una variación aleatoria de los ángulos de Euler. Para determinar los parámetros  $\alpha$ , y  $N_{iter}$ , es necesario fijar una temperatura de trabajo. La temperatura de trabajo en este estudio se determina mediante una exploración inicial de 100 valores de la función de coste  $f(\theta, \phi, \psi)$  determinados aleatoriamente. La temperatura se elige como el punto medio entre los puntos máximo y mínimo encontrados. Para el conjunto de moléculas de calibración (*ver* figura 3.1) se llevaron a cabo una serie de pruebas para una temperatura fija usando valores de  $\alpha$  de  $10^\circ$  y  $20^\circ$ . Para los tres ángulos de Euler se usó el mismo  $\alpha$ . Se generaron suficientes configuraciones (1000), *ver* el bucle interno en el código 4.2, para asegurar la termalización. La termalización se monitoriza a través de la variación del valor promedio de la función de coste  $\langle f \rangle$ . Como función de coste para esta serie de pruebas se selecciona el caso c) de la ecuación (4.32), el cual es el caso más general.

La figura 4.3 muestra que ambos valores de  $\alpha$  producen resultados similares en todas las moléculas del conjunto de calibración, por lo que se se-

leccionó un valor de  $\alpha=20^\circ$ , ya que este valor conduce a una exploración más rápida del espacio de definición de  $\theta$ ,  $\phi$  y  $\psi$ .



**Figura 4.3:** Promedio de la función de coste,  $\langle f \rangle$ , en  $(\text{amu } \text{\AA}^2)^{-1}$ , como función del número de iteraciones de termalización,  $n$ . a) acetaldehído, b) glicolaldehído, c) metil formato, d) etil metil éter, e)  $n$ -butironitrilo. Línea continua  $\alpha=10^\circ$ . Línea discontinua  $\alpha=20^\circ$ .

#### Número de iteraciones, $N_{\text{iter}}$

En la figura 4.3 la línea discontinua vertical dibujada en color verde muestra que la termalización se obtiene, aproximadamente, con 400 configuraciones en todos los casos. Se considera este valor como una aproximación prudente, seleccionándolo como el número de configuraciones, longitud de la cadena de Markov, adecuado para generar a cada temperatura. De esta forma, la variable  $N_{\text{iter}}$  en el pseudocódigo 4.2 toma un valor de 400.

### Temperatura inicial, $\beta$

Para que el proceso SA trabaje apropiadamente, la temperatura inicial debe ser mayor que la de cualquier máximo de la función de coste [153, 154, 220]. Aquí, se elige la temperatura inicial como un valor mayor en una cierta proporción al valor máximo de la función encontrado en la exploración aleatoria inicial de 100 evaluaciones de  $f$ , como se muestra en la primera parte del pseudocódigo 4.2. Ya que las temperaturas dependen del valor de la función, es decir, dependen implícitamente del valor de los elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  de cada sistema molecular, la exploración aleatoria de la función, en este caso 100 veces, es una forma de generalizar el procedimiento de calibración. De esta forma la temperatura elegida como temperatura inicial será independiente del tamaño y de la complejidad de la molécula en estudio. Un ejemplo de las “temperaturas” utilizadas, valores de la función, para el conjunto molecular de calibración se recoge en la tabla 4.6. Se consideraron pruebas para incrementos del 30%, 200%, 300% y 400% sobre el valor máximo de  $f$ . Como función de coste se elige nuevamente el caso más general, caso c) de la ecuación (4.32).

En la tabla 4.6, en la primera fila, se recogen las temperaturas máximas obtenidas en la exploración aleatoria de 100 evaluaciones de la función. Para cada valor de la temperatura inicial probada se muestran dos valores de la función, el primero es el valor de la función obtenido al final del procedimiento SA y el segundo el valor de la función obtenido después de aplicar el procedimiento de Powell. Además, también se muestra en esta tabla el número de temperaturas exploradas por el procedimiento de SA, con cada temperatura inicial de prueba. Estas pruebas se realizaron usando un factor de decrecimiento  $r=0,90$  y 400 iteraciones de termalización, tal y como se indica en el siguiente apartado.

En todos los casos, se obtiene el mismo mínimo, para cada molécula. Se observa en todos los casos que el número de temperaturas exploradas cam-



**Tabla 4.6:** Valores de la “temperatura” máxima y de la función de coste,  $f$ , en  $(\text{amu } \text{\AA}^2)^{-1}$ , obtenidos en el proceso de calibración del procedimiento SA + Powell para el conjunto molecular de calibración.

$\beta$	acetaldehído	glicolaldehído	metil formato	etil metil éter	<i>n</i> -butironitrilo
$T_{\max}$	0,404644	0,484553	0,616441	0,480244	0,178061
$f(T_{\max}+30\%)_{\text{SA}}$	0,161265	0,274173	0,309443	0,284852	0,095522
$f(T_{\max}+30\%)_{\text{POW}}$	0,159024	0,272879	0,304195	0,280623	0,093595
No. de temps. SA	56	80	64	65	72
$f(T_{\max}+200\%)_{\text{SA}}$	0,15945	0,273918	0,306901	0,281672	0,094573
$f(T_{\max}+200\%)_{\text{POW}}$	0,159024	0,272881	0,304198	0,280623	0,093527
No. de temps. SA	77	84	85	87	87
$f(T_{\max}+300\%)_{\text{SA}}$	0,159837	0,276373	0,307635	0,282326	0,0948497
$f(T_{\max}+300\%)_{\text{POW}}$	0,159024	0,272883	0,304195	0,280623	0,093527
No. de temps. SA	76	89	70	80	82
$f(T_{\max}+400\%)_{\text{SA}}$	0,159755	0,273816	0,308083	0,281858	0,09485
$f(T_{\max}+400\%)_{\text{POW}}$	0,159024	0,272883	0,304195	0,280623	0,0935898
No. de temps. SA	90	73	93	100	91

bia cuando el incremento en la temperatura máxima lo hace. Debido a que el número de iteraciones en el proceso de enfriamiento, bucle más exterior en el código 4.2, depende del punto de partida, se selecciona el valor más pequeño, 30% de incremento. De esta forma, se reduce el número de iteraciones del proceso. También es importante observar que el valor final de la función, es decir, el valor obtenido al aplicar el método de Powell, en la mayoría de los casos es el mismo, independientemente del valor de la función obtenida por el procedimiento previo SA, siempre y cuando se encuentre en una zona de mínimo. Por lo tanto  $\beta$  se selecciona como la temperatura máxima más el 30% de su valor.

#### Factor de enfriamiento, $r$

La función de decrecimiento de la temperatura,  $g(T)$  en el código 4.2, se selecciona imponiendo una forma exponencial de decrecimiento, tal que  $T_{i+1} = r \cdot T_i$ . Como factor de enfriamiento,  $r$ , se seleccionó un valor arbitrario de 0,90, en consonancia con las recomendaciones encontradas en la literatura [153, 220].

Se realizaron pruebas para un valor de  $r$  mayor 0,95, y para un valor menor 0,85, observando la variación en los resultados obtenidos en el conjunto molecular de calibración.

En la tabla 4.7, para cada valor del factor  $r$  utilizado se muestran dos valores de la función, el valor de la función obtenido al final del procedimiento SA y el valor de la función obtenido después de aplicar el procedimiento de Powell. También se recoge el número de temperaturas exploradas por el procedimiento SA para cada valor de  $r$  probado. Estas pruebas se realizaron usando un valor de temperatura inicial 30 % mayor a la temperatura máxima y con 400 iteraciones de termalización.

**Tabla 4.7:** Valores de la función de coste, en  $(\text{amu } \text{\AA}^2)^{-1}$ , obtenidos en el proceso de calibración del procedimiento SA + Powell como función del factor de enfriamiento  $r$  para el conjunto molecular de calibración.

$r$	acetaldehído	glicolaldehído	metil formato	etil metil éter	<i>n</i> -butironitrilo
$f(r=0,95)_{\text{SA}}$	0,159889	0,27396	0,304636	0,281069	0,0951514
$f(r=0,95)_{\text{POW}}$	0,159024	0,27288	0,304194	0,280623	0,0935899
No. de temps. SA	131	139	152	131	130
$f(r=0,90)_{\text{SA}}$	0,161265	0,274173	0,309443	0,284852	0,095522
$f(r=0,90)_{\text{POW}}$	0,159024	0,272879	0,304195	0,280623	0,093595
No. de temps. SA	56	80	64	65	72
$f(r=0,85)_{\text{SA}}$	0,159161	0,274863	0,307197	0,281247	0,094834
$f(r=0,85)_{\text{POW}}$	0,159024	0,272879	0,304194	0,280623	0,094160
No. de temps. SA	85	68	50	45	52

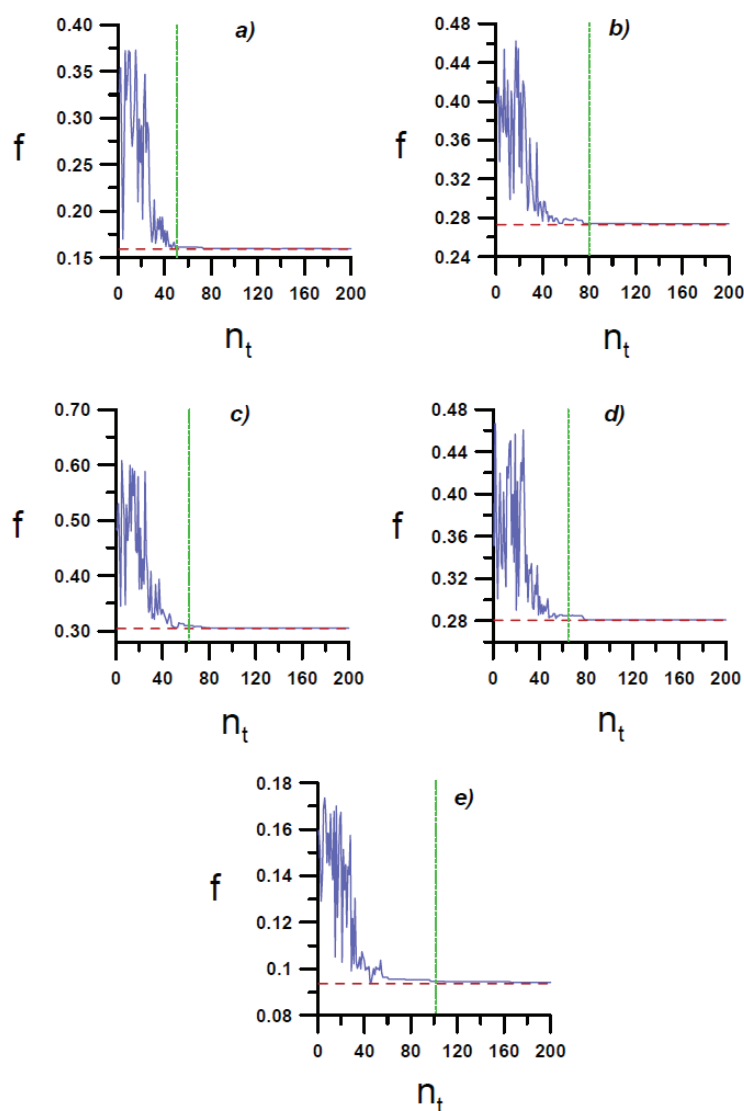
En la tabla 4.7 se observa que la variación en  $r$  afecta al número de temperaturas exploradas. Sin embargo, el cambio en el valor de la función es poco significativo. De la misma manera que en la calibración de  $\beta$ , se observa que el valor de la función obtenida por el método de Powell es similar en todos los casos, independientemente del valor de la función obtenida en el proceso previo de SA. De acuerdo a los resultados observados, se sugiere un valor de  $r=0,90$  como un valor adecuado para el proceso de SA. Un valor mayor, por

ejemplo 0,95, incrementa el número de ciclos del SA, pero no se obtiene un incremento de precisión significativo en el resultado. Por otro lado, un valor menor, por ejemplo 0,85, hace que el número de ciclos en el SA disminuya considerablemente, por lo que se corre el riesgo de que en alguno de los casos no nos encontremos en una zona de mínimo lo suficientemente baja para que el método de Powell nos conduzca a la solución óptima. Por ejemplo, en la tabla 4.7 se puede ver que para el caso del *n*-butironitrilo usando un valor de  $r=0,85$  el valor de la función final obtenida por el método de Powell es ligeramente mayor que la función final obtenida usando valores de  $r=0,95$  y  $0,90$ . Por lo tanto, se elige el valor de  $r=0,90$  como un valor adecuado para el proceso de minimización global con SA.

#### Criterio de parada del SA

El último punto a considerar es cuándo terminar el proceso SA y comenzar la optimización local de Powell, *ver* figura 4.2. La idea básica es determinar cuando el SA alcanza la cuenca del mínimo global. Se determina que el SA está en la cuenca del mínimo global cuando el valor de  $f$  está lo suficientemente cercano al mínimo. La figura 4.4 muestra la evolución del valor de  $f$ , para el caso c) de la ecuación (4.32) en las cinco moléculas de calibración, como función del número de temperaturas decrecientes,  $n_t$ . Se observa en todos los casos que un valor de  $n_t$  entre 40 y 80 coloca la función de coste cerca de su valor mínimo.

Con el resultado anterior, se sugiere la aplicación de la siguiente heurística para identificar cuando se está en la región del mínimo de la función de coste. Primero, se requiere que la diferencia entre los dos últimos valores de la función de coste  $f(\theta, \phi, \psi)$  sea menor que  $1,0 \times 10^{-4}$ , el cual se observó que es un valor suficientemente bajo para considerar que nos encontramos en una zona donde la función es mínima. En segundo lugar, se requiere que esta situación se repita al menos cuatro veces sucesivas. La línea discontinua verti-



**Figura 4.4:** Valor de la función de coste,  $f$ , en  $(\text{amu } \text{\AA}^2)^{-1}$ , como función del número de temperaturas del proceso SA,  $n_t$ . a) acetaldehído, b) glicolaldehído, c) metil formato, d) etil metil éter y e)  $n$ -butironitrilo.

cal de color verde en la figura 4.4, para cada molécula, muestra el punto donde se iniciaría el proceso de minimización de Powell usando la heurística descrita. Se observa que en todos los casos nos encontramos ya en la zona donde la función de coste,  $f$  es mínima. En los casos de la figura 4.4 el número de temperaturas  $n_t$  evaluadas en el SA son 56, 80, 64, 65 y 72, para el acetaldehído, glicolaldehído, metil formato, etil metil éter y  $n$ -butironitrilo, respectivamente. En todas las pruebas realizadas, el método de Powell iniciando en estas condiciones permite llegar al mínimo, de hecho a un valor menor, que el obtenido cuando el procedimiento del SA se deja repetir un total de  $n_t = 200$  veces (ver figura 4.4). Por otro lado, la tabla 4.8 muestra los resultados considerando 200 temperaturas en el SA o el número de temperaturas obtenidas por la heurística descrita anteriormente. En todos los casos el número de temperaturas necesarias usando la heurística es menor.

**Tabla 4.8:** Valores de la función de coste,  $f$ , en  $(\text{amu } \text{\AA}^2)^{-1}$ , obtenidos en el proceso de calibración del procedimiento SA usando 200 temperaturas y un número de temperaturas generadas por la heurística propuesta para el conjunto molecular de calibración.

	acetaldehído	glicolaldehído	metil formato	etil metil éter	$n$ -butironitrilo
$f(\text{SA } 200)$	0,159523	0,273621	0,304964	0,280946	0,094195
$f(\text{Powell } 200)$	0,159024	0,272882	0,304194	0,280623	0,093609
No. de temps.	200	200	200	200	200
$f(\text{SA } \text{heur.})$	0,161265	0,274173	0,309443	0,284852	0,095522
$f(\text{Powell } \text{heur.})$	0,159024	0,272879	0,304195	0,280623	0,093595
No. de temps. heur.	56	80	64	65	72

### 4.3.3. Aplicación al conjunto de calibración

En este estudio se seleccionaron los tres casos definidos en la ecuación (4.32). El primero corresponde a la minimización de los elementos no-diagonales de la subma-

triz  $\mathbf{G}_R$ . En el segundo, se minimiza el término de interacción rovibracional (Coriolis),  $\mathbf{G}_{RV}$ . Finalmente, el tercero corresponde a la minimización del término  $\mathbf{G}_{RV}$  más los términos no-diagonales de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ . Nótese que, como muestra la ecuación (4.23), el primer caso, caso a), no es equivalente a reducir la matriz del tensor de inercia  $\mathbf{I}$  a la forma diagonal (ejes principales de inercia). Análogamente, el segundo caso no es equivalente a minimizar la matriz  $\mathbf{X}$  (ejes de Eckart o tipo Eckart).

La técnica de minimización descrita se ha aplicado al cálculo de la matriz  $\mathbf{G}$  para el conjunto de moléculas de calibración. En todos los casos, las coordenadas torsionales periódicas definidas en la sección 3.1 se usan como coordenadas vibracionales. A efectos de comparación, se consideran cuatro casos distintos correspondientes a orientaciones diferentes de los ejes fijos en la molécula. El primer caso corresponde a los ejes principales de inercia. Este caso corresponde formalmente a la minimización de los términos no-diagonales del tensor de inercia,  $\mathbf{I}$ . La función de coste para este caso se simboliza como  $f(\mathbf{I})$ . Los tres casos restantes corresponden a los casos a), b) y c), de la ecuación (4.32), descritos anteriormente, los cuales se implementaron en Gmat 2.0 [213].

Las tablas 4.9 a 4.13, muestran los resultados para los elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  en las cinco moléculas de calibración en su posición de equilibrio, después de la selección de la orientación de los ejes fijos en la molécula. En estas tablas, se observa en las cinco moléculas que, como se establece en la ecuación (4.26), los elementos de la matriz  $\mathbf{G}_V$  de vibración pura permanecen constantes. Esto justifica el uso de Hamiltonianos vibracionales puros en el estudio de vibraciones de gran amplitud, ver las referencias [50], [53–56] y [92, 93] como ejemplo de uso con distintas orientaciones de los ejes fijos en la molécula.

Con respecto a los resultados para los ejes principales de inercia, caso  $f(\mathbf{I})$ , se observa en las tablas 4.9 a 4.13 que a pesar de que el tensor  $\mathbf{I}$  es diagonal, la submatriz

**Tabla 4.9:** Elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  del acetaldehído.  $f(\mathbf{I})$  corresponde a los ejes principales de inercia,  $f(\mathbf{G}_R)$  minimiza los elementos no-diagonales de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ ,  $f(\mathbf{G}_{RV})$  minimiza el acoplamiento de rotación-vibración. Finalmente  $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$  es la combinación de los dos casos previos. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ .

acetaldehído					
		$f(\mathbf{I})$	$f(\mathbf{G}_R)$	$f(\mathbf{G}_{RV})$	$f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$
$\mathbf{G}_R$	$\mathbf{g}_{0,0}$	2,746815	2,748728	2,742083	2,742083
	$\mathbf{g}_{1,1}$	0,345812	0,343899	0,350544	0,350544
	$\mathbf{g}_{2,2}$	0,304990	0,304990	0,304990	0,304990
	$\mathbf{g}_{0,1}$	-0,067799	0,000	-0,126241	-0,126241
	$\mathbf{g}_{0,2}$	$-3,000 \times 10^{-12}$	$-2,000 \times 10^{-12}$	$-4,390 \times 10^{-10}$	$-1,60 \times 10^{-11}$
	$\mathbf{g}_{1,2}$	$3,000 \times 10^{-12}$	0,000	$1,950 \times 10^{-10}$	$-2,000 \times 10^{-12}$
$\mathbf{G}_{RV}$	$\mathbf{g}_{0,3}$	-2,546199	2,551002	2,554534	2,554534
	$\mathbf{g}_{1,3}$	0,206180	0,134285	$-4,900 \times 10^{-11}$	$3,282 \times 10^{-7}$
	$\mathbf{g}_{2,3}$	$5,000 \times 10^{-12}$	$8,000 \times 10^{-12}$	$1,368 \times 10^{-10}$	$-1,600 \times 10^{-11}$
$\mathbf{G}_V$	$\mathbf{g}_{3,3}$	7,743128	7,743128	7,743128	7,743128

$\mathbf{G}_R$  rotacional pura no lo es. Esto es una consecuencia del término añadido a  $\mathbf{I}^{-1}$  en  $\mathbf{G}_R$  (ver ecuación 4.23). Por lo tanto, los ejes principales de inercia no son los más apropiados para simplificar la contribución rotacional pura para el Hamiltoniano rovibracional. En contraste, las tablas 4.9–4.13 muestran que minimizar la función de coste  $f(\mathbf{G}_R)$  es la manera de diagonalizar la submatriz rotacional pura  $\mathbf{G}_R$ .

Considerando la submatriz  $\mathbf{G}_{RV}$  de rotación-vibración, las tablas 4.9–4.13 muestran que aún cuando se minimiza  $f(\mathbf{G}_{RV})$ , algunos de sus elementos permanecen con un valor grande comparado con el de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ . Sin embargo, los modos de vibración considerados aquí son torsionales, y puede esperarse un importante acoplamiento de esos modos con la rotación pura. Esta situación podría diferir para otro tipo de modos de vibración, por ejemplo, modos de tipo *bending* o *stretching*. En cualquier caso, la presente metodología hace fácil el análisis de este problema en cualquier molécula.

**Tabla 4.10:** Elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  del glicolaldehído.  $f(\mathbf{I})$  corresponde a los ejes principales de inercia,  $f(\mathbf{G}_R)$  minimiza los elementos no-diagonales de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ ,  $f(\mathbf{G}_{RV})$  minimiza el acoplamiento de rotación-vibración. Finalmente  $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$  es la combinación de los dos casos previos. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ .

glicolaldehído					
		$f(\mathbf{I})$	$f(\mathbf{G}_R)$	$f(\mathbf{G}_{RV})$	$f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$
$\mathbf{G}_R$	$\mathbf{g}_{0,0}$	1,341392	1,533479	1,510759	1,533479
	$\mathbf{g}_{1,1}$	0,514945	0,322858	0,345578	0,322858
	$\mathbf{g}_{2,2}$	0,167957	0,167957	0,167957	0,167957
	$\mathbf{g}_{0,1}$	-0,442320	0,000	-0,164284	0,000
	$\mathbf{g}_{0,2}$	$8,526 \times 10^{-6}$	0,000	$-2,657 \times 10^{-5}$	$-4,475 \times 10^{-6}$
	$\mathbf{g}_{1,2}$	$-7,351 \times 10^{-6}$	$1,471 \times 10^{-5}$	$8,646 \times 10^{-6}$	$-4,511 \times 10^{-6}$
$\mathbf{G}_{RV}$	$\mathbf{g}_{0,3}$	1,687875	-1,985689	-1,921061	-1,985689
	$\mathbf{g}_{1,3}$	-1,098330	0,335099	0,603967	0,335099
	$\mathbf{g}_{2,3}$	$2,613 \times 10^{-5}$	$3,509 \times 10^{-5}$	$5,391 \times 10^{-5}$	$1,138 \times 10^{-8}$
	$\mathbf{g}_{0,4}$	-1,946946	2,002352	2,021410	2,002352
	$\mathbf{g}_{1,4}$	0,543597	0,276920	$1,200 \times 10^{-11}$	0,276920
	$\mathbf{g}_{2,4}$	$3,512 \times 10^{-5}$	$7,121 \times 10^{-5}$	$1,325 \times 10^{-5}$	$3,016 \times 10^{-5}$
$\mathbf{G}_V$	$\mathbf{g}_{3,3}$	4,128962	4,128962	4,128962	4,128962
	$\mathbf{g}_{3,4}$	-2,646526	-2,646526	-2,646526	-2,646526
	$\mathbf{g}_{4,4}$	22,514102	22,514102	22,514102	22,514102

Finalmente, se observa que el caso  $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$  no lleva a cabo en todos los casos una completa diagonalización de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ . Además, los elementos de la submatriz  $\mathbf{G}_{RV}$  quedan con valores similares a los obtenidos en el caso  $f(\mathbf{G}_{RV})$ . Estos resultados sugieren que cualquier tratamiento rotacional-vibracional necesita tener en cuenta al menos algunos elementos de la matriz  $\mathbf{G}_{RV}$  cuando se calculen los niveles rotacionales. Teniendo en cuenta que siempre tendremos elementos de  $\mathbf{G}_{RV}$ , la orientación más apropiada de los ejes fijos en la molécula es la que minimiza la función de coste  $f(\mathbf{G}_R)$ , ya que conduce a la expresión más simple para la contribución de la rotación pura.



**Tabla 4.11:** Elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  del metil formato.  $f(\mathbf{I})$  corresponde a los ejes principales de inercia,  $f(\mathbf{G}_R)$  minimiza los elementos no-diagonales de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ ,  $f(\mathbf{G}_{RV})$  minimiza el acoplamiento de rotación-vibración. Finalmente  $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$  es la combinación de los dos casos previos. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ .

metil formato					
		$f(\mathbf{I})$	$f(\mathbf{G}_R)$	$f(\mathbf{G}_{RV})$	$f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$
$\mathbf{G}_R$	$\mathbf{g}_{0,0}$	1,826902	2,187276	2,166093	2,171070
	$\mathbf{g}_{1,1}$	0,696604	0,336230	0,357413	0,352436
	$\mathbf{g}_{2,2}$	0,178888	0,178888	0,17888	0,178888
	$\mathbf{g}_{0,1}$	-0,732938	0,000	0,196877	0,172436
	$\mathbf{g}_{0,2}$	$2,389 \times 10^{-5}$	0,000	$1,0620 \times 10^{-5}$	$1,167 \times 10^{-5}$
	$\mathbf{g}_{1,2}$	$-1,504 \times 10^{-5}$	$3,333 \times 10^{-6}$	$6,894 \times 10^{-6}$	$8,439 \times 10^{-6}$
$\mathbf{G}_{RV}$	$\mathbf{g}_{0,3}$	2,561697	-3,014046	-3,031442	-3,031166
	$\mathbf{g}_{1,3}$	-1,620908	0,324286	$8,545 \times 10^{-9}$	0,040848
	$\mathbf{g}_{2,3}$	$5,181 \times 10^{-5}$	$1,044 \times 10^{-5}$	$-1,596 \times 10^{-6}$	$7,056 \times 10^{-9}$
	$\mathbf{g}_{0,4}$	-1,605088	1,875265	1,883357	1,883528
	$\mathbf{g}_{1,4}$	0,985581	-0,176235	0,025380	$4,200 \times 10^{-11}$
	$\mathbf{g}_{2,4}$	$-3,834 \times 10^{-5}$	$-1,254 \times 10^{-5}$	$-4,643 \times 10^{-6}$	$-5,382 \times 10^{-6}$
$\mathbf{G}_V$	$\mathbf{g}_{3,3}$	5,779891	5,779891	5,779891	5,779891
	$\mathbf{g}_{3,4}$	-2,750706	-2,750706	-2,750706	-2,750706
	$\mathbf{g}_{4,4}$	6,995153	6,995153	6,995153	6,995153

Por otro lado, el tratamiento que se desarrolla aquí, facilita la identificación de los ejes fijos en la molécula. La figura 4.5 muestra los ejes fijos en la molécula  $a$ ,  $b$  y  $c$  obtenidos para el conjunto de moléculas de calibración. La figura 4.5 representa los ejes para el caso de  $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$ . Sin embargo, cualitativamente la orientación es similar en todas las moléculas para los tres casos restantes. Usando la figura 4.5 podemos interpretar los datos de las tablas 4.9–4.13. La figura 4.5 muestra que el eje  $a$  está ubicado casi paralelo al eje de rotación del grupo metilo en el acetaldehído, metil formato, etil metil éter y, en menor medida, en el  $n$ -butironitrilo. En el caso del glicolaldehído el eje  $a$  está orientado hacia el eje de rotación del grupo aldehídico. Observamos que los términos de acoplamiento rovibracional más grandes, los elementos

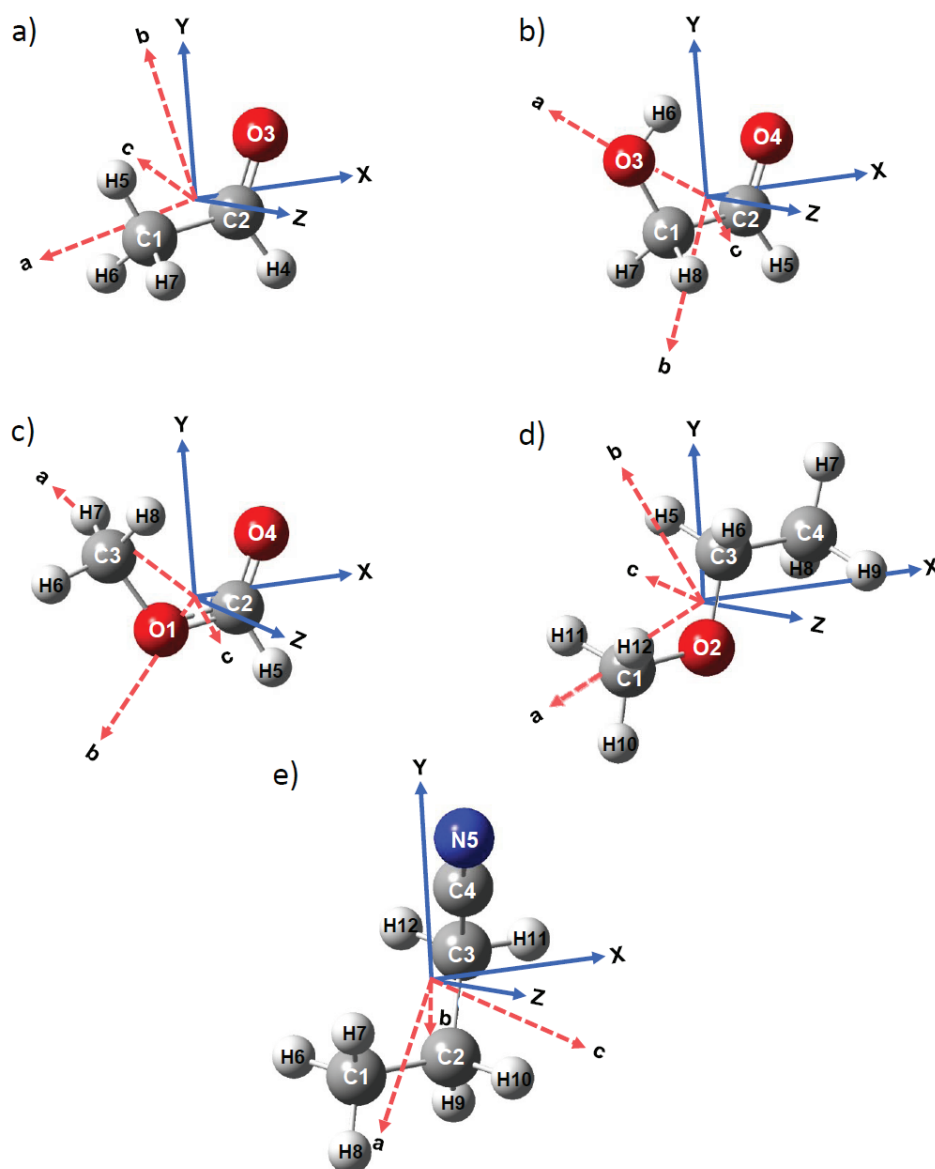
**Tabla 4.12:** Elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  del etil metil éter.  $f(\mathbf{I})$  corresponde a los ejes principales de inercia,  $f(\mathbf{G}_R)$  minimiza los elementos no-diagonales de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ ,  $f(\mathbf{G}_{RV})$  minimiza el acoplamiento de rotación-vibración. Finalmente  $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$  es la combinación de los dos casos previos. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ .

etil metil éter					
		$f(\mathbf{I})$	$f(\mathbf{G}_R)$	$f(\mathbf{G}_{RV})$	$f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$
$\mathbf{G}_R$	$\mathbf{g}_{0,0}$	1,823615	1,894117	1,870489	1,870489
	$\mathbf{g}_{1,1}$	0,398219	0,327718	0,351346	0,351346
	$\mathbf{g}_{2,2}$	0,131297	0,131297	0,131297	0,131297
	$\mathbf{g}_{0,1}$	0,324750	0,000	-0,190925	-0,190925
	$\mathbf{g}_{0,2}$	$1,325 \times 10^{-6}$	0,000	$-1,169 \times 10^{-6}$	$-3,267 \times 10^{-7}$
	$\mathbf{g}_{1,2}$	$3,899 \times 10^{-7}$	$-2,304 \times 10^{-7}$	$-1,056 \times 10^{-7}$	$6,173 \times 10^{-8}$
$\mathbf{G}_{RV}$	$\mathbf{g}_{0,3}$	0,941665	-1,065349	-0,999720	-0,999720
	$\mathbf{g}_{1,3}$	0,684036	0,468688	0,595984	0,595984
	$\mathbf{g}_{2,3}$	$1,171 \times 10^{-6}$	$-6,505 \times 10^{-7}$	$9,100 \times 10^{-11}$	$1,504 \times 10^{-7}$
	$\mathbf{g}_{0,4}$	1,187713	-1,138754	-1,173482	-1,173482
	$\mathbf{g}_{1,4}$	-0,103334	-0,352958	-0,210426	-0,210426
	$\mathbf{g}_{2,4}$	$8,790 \times 10^{-7}$	$2,377 \times 10^{-7}$	$1,011 \times 10^{-6}$	$-3,600 \times 10^{-11}$
	$\mathbf{g}_{0,5}$	-1,553688	1,548282	1,560093	1,560093
	$\mathbf{g}_{1,5}$	-0,141226	0,191607	$4,780 \times 10^{-9}$	$2,028 \times 10^{-9}$
	$\mathbf{g}_{2,5}$	$-3,923 \times 10^{-6}$	$2,573 \times 10^{-6}$	$1,548 \times 10^{-6}$	$2,527 \times 10^{-6}$
$\mathbf{G}_V$	$\mathbf{g}_{3,3}$	1,829018	1,829018	1,829018	1,829018
	$\mathbf{g}_{3,4}$	-0,040559	-0,040559	-0,040559	-0,040559
	$\mathbf{g}_{3,5}$	-0,598811	-0,598811	-0,598811	-0,598811
	$\mathbf{g}_{4,4}$	6,486525	6,486525	6,486525	6,486525
	$\mathbf{g}_{4,5}$	-1,136572	-1,136572	-1,136572	-1,136572
	$\mathbf{g}_{5,5}$	6,692732	6,692732	6,692732	6,692732

**Tabla 4.13:** Elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  del *n*-butironitrilo.  $f(\mathbf{I})$  corresponde a los ejes principales de inercia,  $f(\mathbf{G}_R)$  minimiza los elementos no-diagonales de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ ,  $f(\mathbf{G}_{RV})$  minimiza el acoplamiento de rotación-vibración. Finalmente  $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$  es la combinación de los dos casos previos. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ .

<i>n</i> -butironitrilo					
		$f(\mathbf{I})$	$f(\mathbf{G}_R)$	$f(\mathbf{G}_{RV})$	$f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$
$\mathbf{G}_R$	$\mathbf{g}_{0,0}$	0,500694	0,813228	0,792197	0,801964
	$\mathbf{g}_{1,1}$	0,526809	0,235170	0,223132	0,246442
	$\mathbf{g}_{2,2}$	0,117084	0,096185	0,129253	0,096177
	$\mathbf{g}_{0,1}$	-0,278478	$-3,000 \times 10^{-12}$	0,091148	0,079932
	$\mathbf{g}_{0,2}$	0,086777	0,002332	-0,058666	$-2,324 \times 10^{-8}$
	$\mathbf{g}_{1,2}$	-0,083115	$1,100 \times 10^{-11}$	-0,064565	$1,570 \times 10^{-9}$
$\mathbf{G}_{RV}$	$\mathbf{g}_{0,3}$	0,462245	-0,849597	-0,863429	-0,862181
	$\mathbf{g}_{1,3}$	-0,718823	0,163860	$2,006 \times 10^{-9}$	0,043892
	$\mathbf{g}_{2,3}$	0,123013	-0,017865	$-8,886 \times 10^{-9}$	-0,015107
	$\mathbf{g}_{0,4}$	-0,281043	0,501954	0,504733	0,506690
	$\mathbf{g}_{1,4}$	0,399629	-0,070724	-0,011778	$3,130 \times 10^{-5}$
	$\mathbf{g}_{2,4}$	-0,151422	-0,068247	-0,082000	-0,069880
$\mathbf{G}_V$	$\mathbf{g}_{3,3}$	1,230046	1,230046	1,230046	1,230046
	$\mathbf{g}_{3,4}$	-0,561267	-0,561267	-0,561267	-0,561267
	$\mathbf{g}_{4,4}$	5,758581	5,758581	5,758581	5,758581

de  $\mathbf{G}_{RV}$ , para cada molécula son los mismos en los tres primeros casos considerados. Para el acetaldehído, la tabla 4.9 y la figura 4.5 muestran que el acoplamiento más grande es el correspondiente al acoplamiento entre la rotación sobre el eje *a* y la torsión del metilo, elemento  $\mathbf{g}_{0,3}$ . Para el glicoaldehído el acoplamiento más grande se observa en los elementos  $\mathbf{g}_{0,3}$  y  $\mathbf{g}_{0,4}$  indicando un fuerte acoplamiento entre sus dos movimientos torsionales (ver figura 3.1). El mismo comportamiento se repite en la molécula de metil formato y *n*-butironitrilo, donde los valores mayores de acoplamiento rovibracional se presentan en los mismos elementos de la matriz  $\mathbf{G}$ . Por otro lado, para el etil metil éter en el que se consideran tres coordenadas torsionales hay más términos de acoplamiento vibracional con valor significativo.



**Figura 4.5:** Ejes fijos en el espacio y fijos en la molécula para el conjunto molecular de calibración: a) acetaldehído, b) glicolaldehído, c) metil formato, d) etil metil éter y e) *n*-butironitrilo. Los ejes sólidos son los ejes fijos en el espacio y los ejes de puntos son los ejes fijos en la molécula. En todos los casos, el plano XY contiene los átomos pesados de las moléculas.

En todos los casos, se observa que los grados de libertad torsionales están fuertemente acoplados con los ejes  $a$  y  $b$ . La figura 4.5 muestra que en las cinco moléculas el plano  $ab$  está cercano al plano  $XY$ . El plano  $XY$  contiene los átomos pesados de las moléculas. De esta forma, el plano  $ab$  debería contener, aproximadamente, los ejes torsionales de las vibraciones consideradas en cada sistema molecular. Esto explica el gran acoplamiento rovibracional de estos ejes, mientras que se observa que el eje  $c$ , al estar ubicado perpendicular a los ejes torsionales, exhibe el acoplamiento rovibracional más pequeño.

#### 4.4. Desarrollo del programa Gmat

Gmat es una herramienta software diseñada para calcular los elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional de moléculas de tamaño arbitrario. Gmat está escrito en lenguaje C++ [211], el cual, además de ser un lenguaje de programación muy eficiente para el cálculo científico, cuenta con las características de la programación orientada a objetos (POO) [144], tales como encapsulación, herencia y polimorfismo, (*ver* apartado 2.3.2). Dichas características hacen más fácil el mantenimiento y futura extensión del programa.

Gmat es capaz de calcular la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional en moléculas de tamaño y complejidad arbitrarios. Por otro lado, Gmat está diseñado para trabajar con los resultados estructurales de mapas de hipersuperficies de energía potencial calculados en clusters de computadores [221] y entornos *Grid* computacionales [184]. La capacidad de trabajar con conjuntos de ficheros, permite procesar en una sola ejecución un gran número de datos de estructura electrónica molecular.

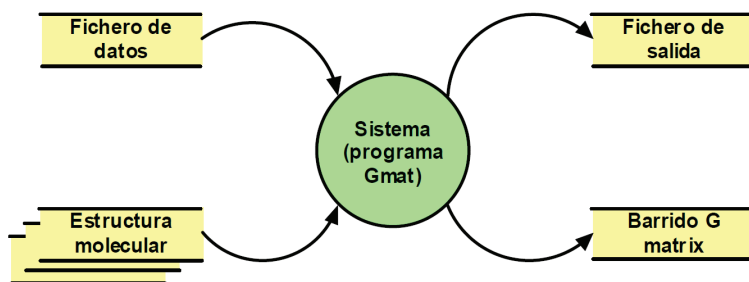
El diseño principal implementa una separación completa de las partes de interfaz y funcional del programa. La parte de interfaz permite la lectura automática de las

estructuras moleculares de los ficheros de salida de diferentes códigos de estructura electrónica. La parte funcional es la responsable del cálculo de los elementos de la matriz **G**. Esta contiene todos los métodos necesarios para calcular la matriz **G** rovi-bracional, incluyendo el método para el cálculo de las derivadas numéricas precisas en coordenadas internas curvilíneas, y el método de minimización híbrido para la selección óptima de los ejes de referencia de la molécula, descritos en las secciones 4.2 y 4.3, respectivamente.

En los siguientes apartados se realiza una descripción del programa.

#### 4.4.1. Análisis

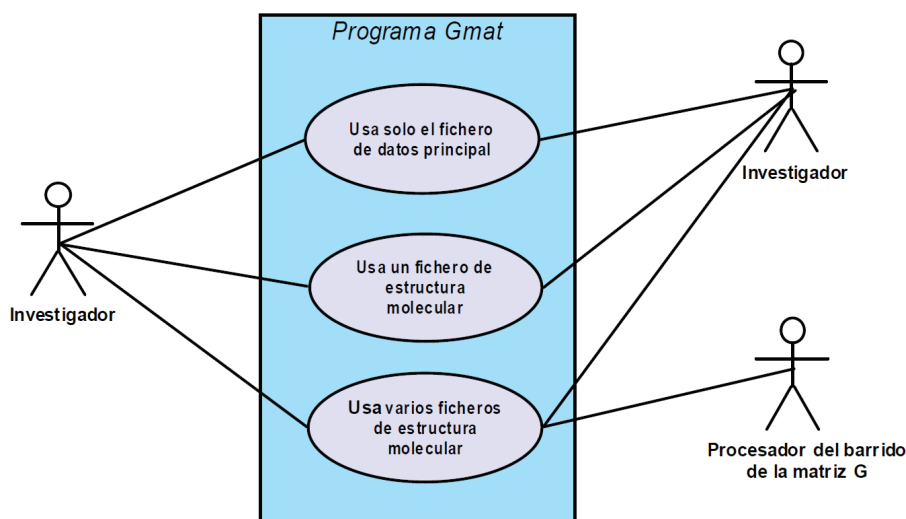
La funcionalidad general del programa Gmat se muestra en un clásico diagrama de contexto del sistema [227], en la figura 4.6:



**Figura 4.6:** Diagrama de contexto del sistema para el programa Gmat.

En este diagrama, se puede ver que Gmat acepta un fichero de datos principal, y opcionalmente, uno o varios ficheros de estructura molecular. Estos ficheros son la salida de programas de estructura electrónica estándar, tales como: Gaussian [210], Gamess [222], MolCAS [223], Molpro [224], Dalton [225], NWChem [226], etc. En su salida, Gmat genera un fichero de salida general, y opcionalmente, un fichero conteniendo las matrices **G** para una serie de estructuras moleculares. De acuerdo a la

versatilidad buscada para el programa, se consideran tres casos de uso. Estos casos se representan en la figura 4.7 como un diagrama de casos de uso UML [228].



**Figura 4.7:** Diagrama de casos de uso UML para el programa Gmat.

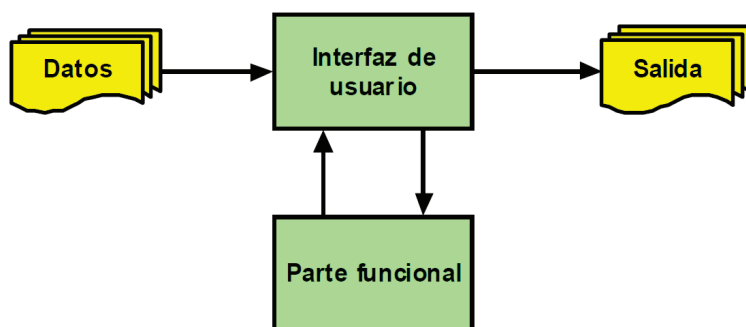
La figura 4.7 muestra que en el primer caso toda la información, incluyendo la estructura molecular (en coordenadas cartesianas), se proporciona directamente por el usuario en un único fichero, el fichero de datos principal. En el segundo caso, la información general se proporciona en el fichero de datos principal, con excepción de los datos de estructura molecular. Ésta se lee directamente de un fichero de salida de uno de los paquetes de estructura electrónica disponibles. Este caso está diseñado para facilitar el uso de información obtenida de optimizaciones de estructura molecular. Finalmente, el tercer caso implementa el cálculo de la matriz  $\mathbf{G}$  para cada una de las estructuras moleculares obtenidas de una exploración de la hipersuperficie de energía potencial molecular. En este caso, Gmat trabaja con un conjunto de ficheros de resultados de cálculos de estructura electrónica. El resultado es un fichero que contiene las matrices  $\mathbf{G}$  para todas las estructuras moleculares como una función de las coordenadas vibracionales consideradas. Este modelo permite la futura extensión

de la parte de interfaz con diferentes herramientas *software* para la resolución de Hamiltonianos moleculares rovibracionales.

#### 4.4.2. Diseño

##### Organización general de Gmat

El programa Gmat está organizado en dos componentes principales: la parte de interfaz y la parte funcional. Esta organización permite el manejo independiente de las tareas de entrada/salida. Las tareas de entrada/salida son dependientes del modelo de interacción humano-máquina, mientras que los requerimientos funcionales no lo son. En ambas partes se usan las características de la POO. La estructura general del programa Gmat se muestra en la figura 4.8.



**Figura 4.8:** Diagrama de bloques del programa Gmat.

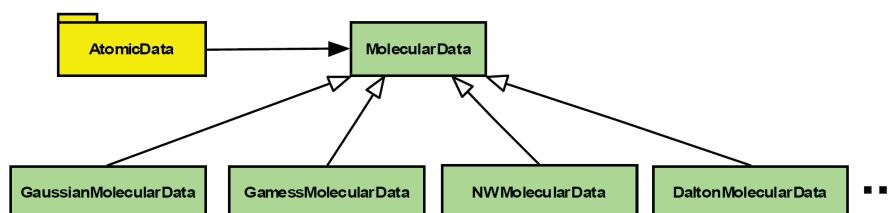
A continuación se describe cada componente.

##### Parte de interfaz

La parte de interfaz es la responsable de la adquisición de datos del fichero de datos general, y si es necesario, de los ficheros de salida de cualquiera de los for-



matos usados por los programas de estructura electrónica (*ver* figura 4.8). En este caso, Gmat debe identificar y leer el correspondiente fichero de salida. La parte de interfaz recurre a la característica de la POO de polimorfismo. El polimorfismo se define como la habilidad de los objetos de diferentes clases para responder a la llamada de un método o función del mismo nombre [144]. Esto permite el manejo, de forma unificada, de los diferentes formatos de datos encontrados en los códigos estándares de estructura electrónica. Para tal fin, también es necesaria una relación de herencia. Así, una referencia de clase padre se puede usar para referir a cualquier objeto de una clase descendiente. La figura 4.9 muestra un diagrama de clases UML correspondiente a la parte de interfaz de Gmat.



**Figura 4.9:** Diagrama de clases UML de la parte de interfaz del programa Gmat.

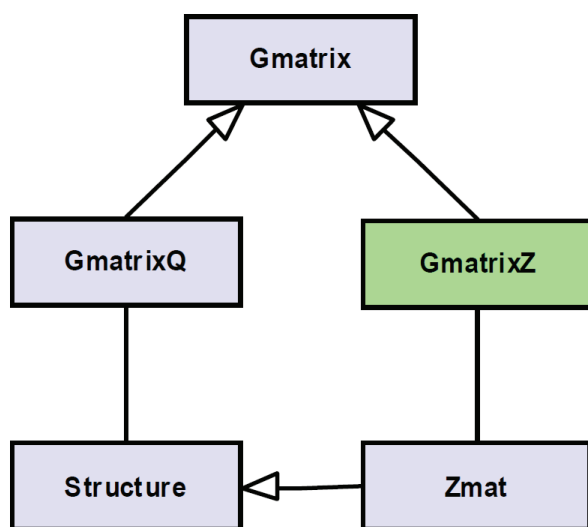
La clase `MolecularData` es la clase padre abstracta que define los métodos de lectura de datos. Esta clase usa la información del paquete `AtomicData`, que contiene y encapsula los datos de los símbolos atómicos y masas atómicas, implementado como un namespace [211]. Para las masas, se usan los datos promedio de masa atómica que proporciona el NIST [229].

Las clases derivadas de `MolecularData` contienen el código específico para la lectura de cada paquete de estructura electrónica: `GaussianMolecularData` para Gaussian [210], `GamessMolecularData` para Gamess [222], `MolcasMolecularData` para Molcas [223], `MolproMolecularData` para Molpro [224], `DaltonMolecularData` para Dalton [225], o `NWChemMolecularData` para

NWChem [226]. Las clases `GaussianMolecularData` para Gaussian y `GameSS-MolecularData` para Gamess están disponibles en la versión actual del programa.

### Parte funcional

La parte funcional es la responsable del cálculo de los elementos de la matriz **G**. Esta parte está estructurada en varias clases. La figura 4.10 presenta el correspondiente diagrama de clases. La clase `Gmatrix` contiene y maneja toda la información acerca de la matriz **G** rovibracional. Esta es la clase padre para la jerarquía de herencia de las clases relacionadas con el cálculo de `Gmatrix` en diferentes coordenadas. Esta clase contiene todos los métodos necesarios para construir la matriz **G** rovibracional, incluyendo los métodos descritos en las secciones 4.2 y 4.3, para el cálculo de las derivadas numéricas precisas [214] y el método de selección de los ejes fijos en la molécula [217], respectivamente.



**Figura 4.10:** Diagrama de clases UML de la parte funcional del programa Gmat.

En esta clase, se calculan el tensor de inercia **I**, la matriz de interacción rotación-vibración **X** y la matriz vibracional **Y** (ver ecuación 4.4). La clase incluye los métodos

necesarios para obtener el centro de masas y las coordenadas de los ejes principales de inercia.

La clase `GmatrixZ` extiende `Gmatrix` por herencia. `GmatrixZ` maneja la matriz **G** en coordenadas internas arbitrarias.

La clase `GmatrixQ` se extiende de `Gmatrix` por herencia, para el uso de modos normales como coordenadas vibracionales. En la versión actual del programa no está implementada aún esta clase.

La clase `Structure` contiene y maneja la información general de un sistema molecular, como número de átomos, números atómicos, coordenadas cartesianas, etc. La línea continua en la figura 4.10 muestra que esta clase es usada por `GmatrixQ`.

La clase `Zmat` contiene la definición y valores de las coordenadas internas. Contiene los métodos para convertir a coordenadas internas las coordenadas cartesianas, y a cartesianas las internas. `Zmat` exhibe una relación de herencia con `Structure`, y es usada por `GmatrixZ` (ver figura 4.10).

En su versión actual, 2.0 [213], el programa Gmat es capaz de calcular la matriz **G** rovibracional para un sistema molecular con cualquier número de átomos. Gmat usa coordenadas internas como coordenadas vibracionales. Las coordenadas vibracionales se pueden definir como distancias interatómicas, ángulos de valencia y ángulos diedros. También se pueden usar átomos ficticios en la definición de la estructura molecular. Además, se permite el uso de sustitución isotópica del hidrógeno por deuterio. Como ejes moleculares se pueden usar cuatro tipos diferentes de sistemas de referencia: ejes principales de inercia, ejes que minimizan los elementos no-diagonales de rotación pura de la matriz **G**, ejes que minimizan los elementos rovibracionales de la matriz **G** y ejes que minimizan los elementos no-diagonales de rotación pura + los elementos rovibracionales de la matriz **G**.

#### 4.4.3. Implementación

El *software* descrito previamente en los apartados 4.4.1 y 4.4.2 se ha implementado en lenguaje estándar C++. Todas las estructuras de datos se gestionan de forma dinámica. De esta forma, por ejemplo, no hay necesidad de cambiar las dimensiones de las matrices y recompilar. La estructura de cada clase (atributos y visibilidad) están completamente documentadas en los ficheros de definición (.h) de cada clase en el código fuente. El paquete `AtomicData` se ha implementado como un *namespace* [232–234].

### 4.5. Ejemplo de aplicación: *n*-butironitrilo

En esta sección se presenta una aplicación de la metodología desarrollada en este trabajo. Los algoritmos descritos en las secciones 4.2 y 4.3 se aplican al estudio del *n*-butironitrilo en su estado electrónico fundamental. El estudio se realiza en función de los dos movimientos torsionales presentes en la molécula: la torsión del grupo nitrilo y la del metilo. El objetivo en esta parte del trabajo es construir el Hamiltoniano rovibracional. Para ello, se obtiene la correspondiente hipersuperficie de energía potencial y se calculan los elementos de la matriz **G** para cada punto de la misma. Con esta información se construye el Hamiltoniano rovibracional como función de las dos coordenadas de vibración. Como primera aproximación, se resuelve el Hamiltoniano para el estado rotacional  $J=0$ .

Esta sección está dividida en cuatro apartados. En el primero se describen los antecedentes experimentales y teóricos sobre la molécula de *n*-butironitrilo. En el segundo se describen los métodos utilizados en el desarrollo del estudio. En el tercero se presenta la caracterización de la hipersuperficie de energía potencial. Finalmente,

en el último apartado se construye el Hamiltoniano y se resuelve para el caso  $J=0$ .

#### 4.5.1. Antecedentes

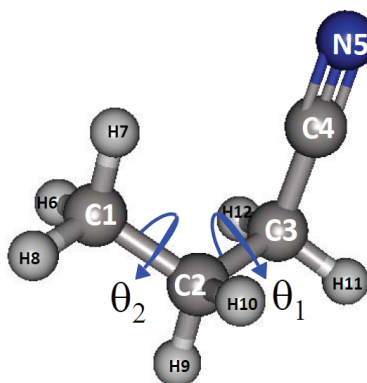
El *n*-butironitrilo tiene por fórmula ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ) y se conoce también como *n*-propil cianuro. Los primeros estudios realizados sobre el *n*-butironitrilo, usando espectroscopia de microondas [205] y espectroscopia infrarrojo y raman [235], mostraron la existencia de dos conformaciones estables y espectroscópicamente distinguibles: *gauche* y *trans*, con respecto a la orientación de los grupos metilo ( $\text{CH}_3$ ) y nitrilo ( $\text{CH}_2\text{CN}$ ). El *n*-butironitrilo se identificó en 2008 en regiones de formación de estrellas, específicamente en Sagitario B2, Sgr B2 (N) [185]. En esta zona se detectaron transiciones correspondientes al conformero *trans* y al conformero *gauche*. De las transiciones observadas, las correspondientes al conformero *trans* estaban relativamente libres de contaminación, mientras que las señales para el conformero *gauche* no se detectaron de forma clara. Sin embargo, un análisis realizado usando el modelo de aproximación de equilibrio termodinámico local (LTE, *Local Thermodynamical Equilibrium*) [185] resultó completamente consistente con las mediciones realizadas con el telescopio IRAM 30 m en la región de Sgr B2 (N). Esto supuso la primera detección de forma clara del *n*-butironitrilo en el espacio exterior.

El primer estudio teórico se realizó en 1978 usando cálculos *ab initio* a nivel HF/STO-3G, encontrando que la forma *trans* de la molécula era la más estable [236]. La forma *gauche* se encontró a  $69,95\text{ cm}^{-1}$  de la anterior. El estudio estableció que esta diferencia era demasiado pequeña para permitir la diferenciación entre ambos conformeros. Posteriormente, en un estudio del espectro rotacional en la región de ondas milimétricas se encontró que la forma *trans* era ligeramente más estable que su conformero *gauche* en  $91,95\text{ cm}^{-1}$  [206]. En este trabajo, los autores realizaron un análisis completo de la distorsión centrífuga para posibles predicciones de los radio-

astrónomos, estableciendo el *n*-butironitrilo como posible candidato para su detección interestelar. Por otro lado, en trabajos experimentales y teóricos más recientes se ha encontrado la forma *gauche* como la más estable. Traetteberg *et al.* [237] llevaron a cabo un estudio de la estructura molecular del *n*-butironitrilo usando difracción de electrones (GED, *Gas Electron Diffraction*). Estos autores encontraron que la forma *gauche* es dominante en la mezcla conformacional. Además, en este trabajo se mostró que la energía de la forma *gauche*, obtenida por cálculos *ab initio* a nivel MP2/6-31G(d), era más baja que la de la forma *trans* en  $116,11 \text{ cm}^{-1}$ . En otro estudio, Durig *et al.* [238] también identificaron ambos confórmeros usando espectroscopia infrarroja y raman, siendo mas estable la forma *gauche*. Usando cálculos a nivel MP2/6-311+G(2df,2pd) predijeron la forma *gauche* como más estable que el confórmero *trans* en  $119 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.5.2. Métodos

La convención numérica utilizada para el *n*-butironitrilo se muestra en la figura 4.11. Como muestra la figura se consideran los movimientos torsionales correspondientes al grupo nitrilo,  $\theta_1$  (C4C3C2C1), y al grupo metilo,  $\theta_2$  (H7C1C2C3). Para obtener la hipersuperficie de energía potencial para los dos modos torsionales se genera una malla de puntos para valores de  $\theta_1$  entre  $0^\circ$  y  $180^\circ$  y de  $\theta_2$  entre  $0^\circ$  y  $120^\circ$ , usando incrementos de  $15^\circ$ . En cada punto se tiene en cuenta la energía de correlación electrónica usando el método de perturbaciones MP2 [208]. Como conjunto de base se usa una base aumentada de correlación consistente triple zeta, aug-cc-pVTZ [23]. Todos los cálculos se han llevado a cabo para valores fijos de las coordenadas  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , relajando completamente el resto de la geometría. Los puntos estacionarios, mínimos y puntos de silla, se localizan específicamente sobre la hipersuperficie de potencial. Adicionalmente, los valores de energía en cada punto de la malla se calculan a nivel MP4(SDQ)/aug-cc-pVTZ// MP2/aug-cc-pVTZ.



**Figura 4.11:** Estructura molecular y convención numérica del *n*-butironitrilo.

Por otro lado, se llevan a cabo cálculos de frecuencias armónicas a nivel MP2/aug-cc-pVTZ en cada punto generado de la hipersuperficie. De esta forma, se puede tener en cuenta el efecto promedio de las vibraciones no consideradas en el modelo anarmónico vibracional, incluyendo en cada punto de la malla la contribución de la energía de punto cero de cada una de ellas. Esta corrección se representa como una Corrección Adiabática Vibracional (VAC, *Vibrational Adiabatic Correction*) a la energía total.

Todos los cálculos de estructura electrónica se han realizado con el programa Gaussian03 [210]. Los cálculos se realizaron en un *Grid* de computadores compuesto por dos *clusters*: Hermes, con 12 nodos Pentium IV, y Aristóteles, con 36 nodos biprocesadores Xeon Dual Core. Se usó GridWay como metaplanificador [239].

La molécula de *n*-butironitrilo se clasifica de acuerdo a sus operaciones de simetría como un grupo no-rígido  $G_6$ , isomorfo al grupo  $C_{3v}$ . Su tabla de caracteres se muestra en la tabla 4.14.

**Tabla 4.14:** Tabla de caracteres para el grupo de simetría no-rígido  $G_6$  del *n*-butironitrilo.

$G_6$	E	2 (678)	3 $E^*$
$a_1$	1	1	1
$a_2$	1	1	-1
$e$	2	-1	0

Las operaciones de simetría que presenta este grupo son:

$$\begin{aligned}
 E^* f(\theta_1, \theta_2) &= f(-\theta_1, -\theta_2) \\
 (678) f(\theta_1, \theta_2) &= f(\theta_1, \theta_2 + 120)
 \end{aligned}
 \tag{4.34}$$

donde  $E^*$  es la operación de inversión de las coordenadas nucleares y electrónicas, y (678) es la operación de intercambio de los átomos H6, H7 y H8 en la molécula.

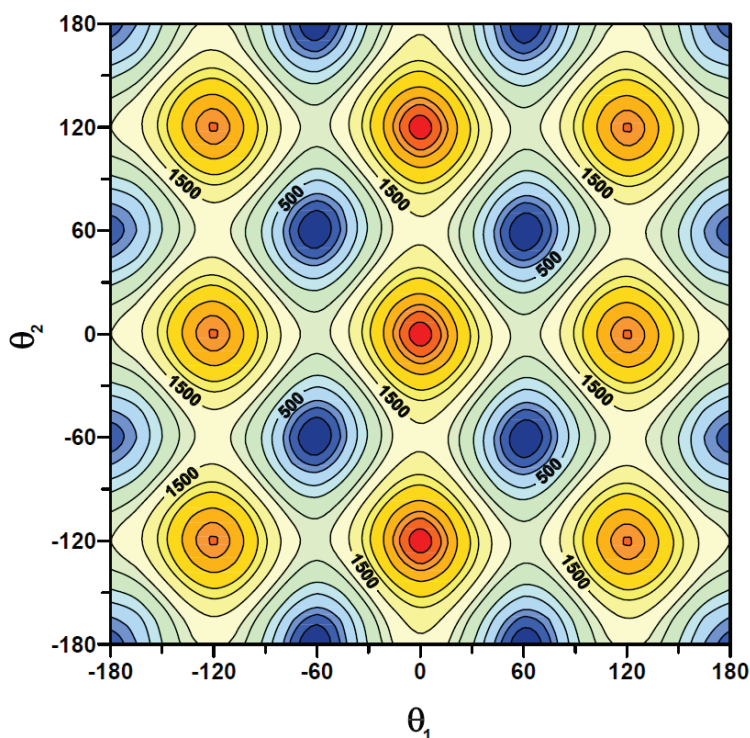
A partir de los puntos calculados y usando las operaciones del grupo  $G_6$  se genera la superficie de energía potencial en los intervalos  $-180^\circ \leq \theta_1 \leq 180^\circ$  y  $-180^\circ \leq \theta_2 \leq 180^\circ$ .

#### 4.5.3. Hipersuperficie de energía potencial

La hipersuperficie de energía potencial MP2/aug-cc-pVTZ del *n*-butironitrilo en su estado electrónico  $S_0$  se ilustra en la figura 4.12.

La estructura más estable del *n*-butironitrilo corresponde a la forma *gauche* (ver figura 4.13 a)), con valores de  $\theta_1$  y  $\theta_2$  de  $61,1^\circ$  y  $59,6^\circ$ , respectivamente. Se encuentra un mínimo local, que corresponde a la forma *trans*, para valores de  $\theta_1 = 180,0^\circ$  y  $\theta_2 = 180,1^\circ$  (ver figura 4.13 b)). El máximo sobre la superficie es un punto de silla de segundo orden con respecto a  $\theta_1$  y  $\theta_2$  localizado en  $\theta_1 = 0^\circ$  y  $\theta_2 = 0^\circ$ . Esta conformación corresponde a la forma *cis* de la molécula (ver figura 4.13 c)). Estas estructuras

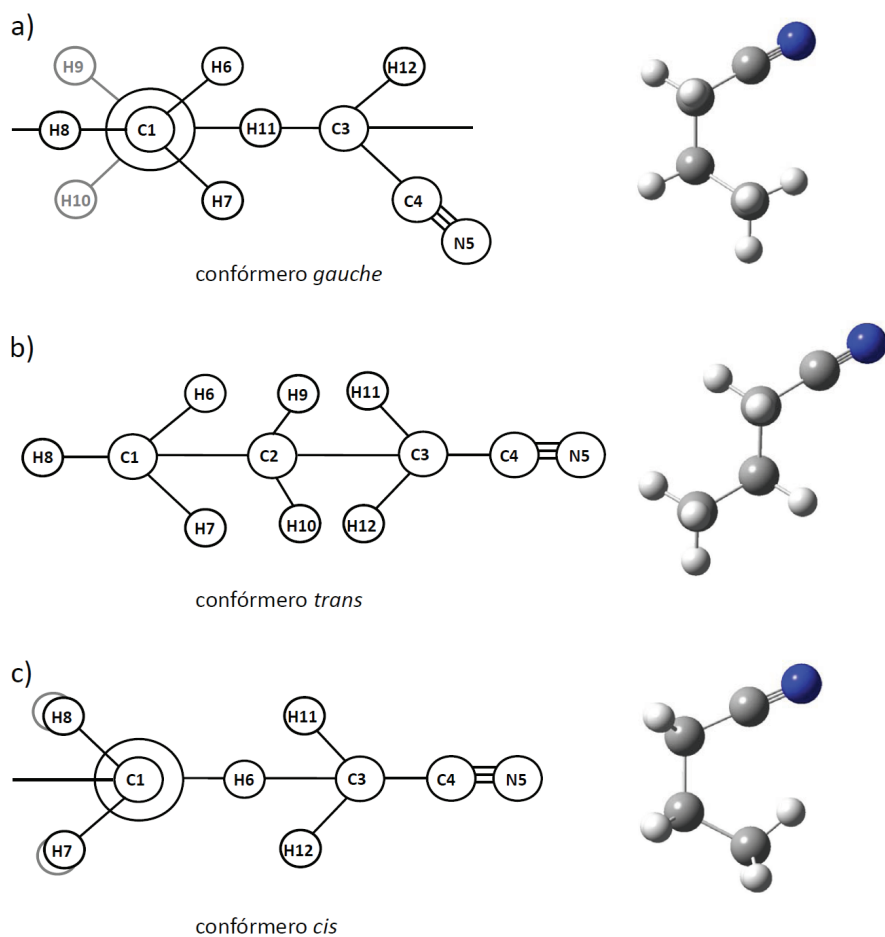




**Figura 4.12:** Hipersuperficie de energía potencial del *n*-butironitrilo obtenida a nivel MP2/aug-cc-pVTZ como función de las coordenadas vibracionales  $\theta_1$  y  $\theta_2$ . Datos en  $\text{cm}^{-1}$ . Las zonas de mínima energía se muestran en color azul y las de máxima energía en color rojo. Intervalo entre líneas isopotenciales  $250 \text{ cm}^{-1}$ .

han sido caracterizadas por otros autores en trabajos previos, teóricos [237, 238] y experimentales [237]. Los parámetros geométricos y energéticos de estas estructuras se recogen en la tabla 4.15 y se comparan con los obtenidos en los estudios previos. Se observa que nuestros resultados están en buena concordancia con todos los demás.

Existen cinco puntos críticos más sobre la hipersuperficie que, junto con los anteriores, se recogen en la tabla 4.16. PS1 es un punto de silla de segundo orden con respecto a  $\theta_1$  y  $\theta_2$ . PS2 y PS3 son dos puntos de silla de primer orden con respecto a la coordenada  $\theta_1$ . Estos corresponden a dos barreras no equivalentes para la torsión



**Figura 4.13:** Estructuras y proyecciones de Newman de los puntos críticos más significativos del *n*-butironitrilo.

**Tabla 4.15:** Parámetros geométricos, calculados y experimentales, y diferencias de energía de los conformeros del *n*-butironitrilo. Distancias en Å y ángulos en grados. Datos de energía en cm<sup>-1</sup>

Parámetro	Valores <sup>a</sup>			Valores <sup>b</sup>			Valores <sup>c</sup>		Valores <sup>d</sup> experimentales
	<i>gauche</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>gauche</i>	<i>trans</i>	<i>gauche</i>	<i>gauche</i>	<i>trans</i>	
r(C1–C2)	1,521	1,521	1,538	1,524	1,524	1,518	1,518	1,518	1,5230
r(C2–C3)	1,532	1,531	1,557	1,534	1,532	1,528	1,528	1,527	1,5337(21)
r(C3–C4)	1,460	1,459	1,457	1,464	1,463	1,455	1,455	1,454	1,4621(43)
r(C4≡N5)	1,171	1,170	1,171	1,170	1,170	1,167	1,167	1,167	1,1576(10)
r(C1–H6)	1,090	1,088	1,088			1,089	1,089	1,088	
r(C2–H9)	1,090	1,090	1,088			1,089	1,089	1,089	
r(C3–H11)	1,090	1,091	1,089	1,088	1,088	1,088	1,088	1,090	1,1049(18)
∠C1C2C3	112,24	110,93	117,02	112,3	111,1	112,3	111,1	111,1	112,3(6)
∠C2C3C4	111,53	111,99	114,9	111,7	112,2	111,7	111,7	112,3	113,0(5)
∠C3C4N5	178,28	178,27	179,30	180,1	180,0	178,7	178,7	178,7	180,0
∠C2C1H6	110,81	111,03	112,28			110,9	110,9	111,2	
∠C3C2H9	107,77	108,97	107,21			107,9	107,9	109,0	
∠C4C3H11	108,33	108,50	107,12	108,2	108,5	108,3	108,3	108,5	109,7(9)
θ <sub>1</sub> (C1C2C3C4)	61,10	179,98	0,0	61,8	180,0	61,4	61,4	180,0	61,1(1,3)
θ <sub>2</sub> (H6C1C2C3)	59,55	180,10	0,0						
ΔE	0,00	129,09	2778,02	0,00	116,12	0,00	0,00	119,00	

<sup>a</sup>Este estudio, datos a nivel MP2/aug-cc-pVTZ

<sup>b</sup>Ref. [237] datos a nivel MP2/6-311++G(2d,2p)

<sup>c</sup>Ref. [238] datos a nivel MP2/6-311+G(2df,2pd)

<sup>d</sup>Ref. [237] datos obtenidos por difracción de electrones. Los números entre paréntesis son las incertidumbres experimentales.

del nitrilo. Este comportamiento de la torsión del nitrilo se muestra en la figura 4.14, que corresponde a un corte monodimensional de la figura 4.12 para  $\theta_2=60^\circ$ . En esta figura PS2 corresponde a la barrera *gauche* del nitrilo, donde podemos observar un doble pozo de potencial. Esto implica un posible *splitting* o desdoblamiento de los niveles vibracionales por efecto túnel. El alto valor de la barrera permite suponer que este *splitting* será muy pequeño. Por otro lado, PS3 corresponde a la barrera *trans* del nitrilo, en la cual se tiene un único pozo de potencial. Por lo tanto, habrá una serie única de niveles vibracionales. Este pozo de potencial está situado por encima del doble pozo de la forma *gauche*. Por esta razón, los niveles vibracionales de la forma *trans* estarán desplazados hacia arriba con respecto a los de la forma *gauche*. El mismo fenómeno se observa con los mínimos para  $\theta_2$  donde los pozos no son equivalentes.

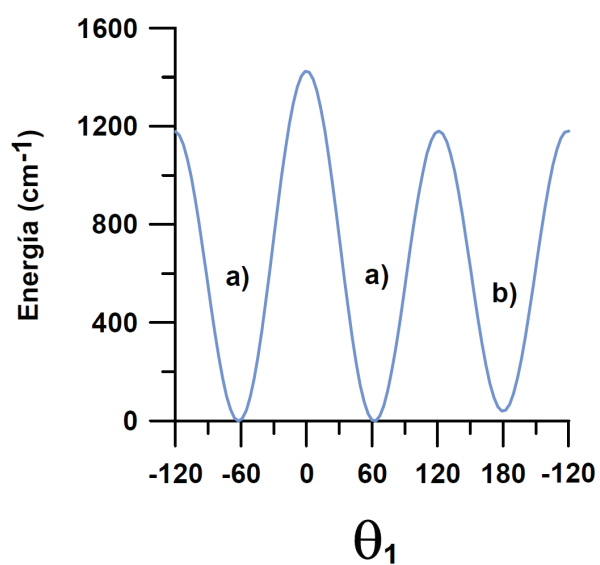
PS4 y PS5 son puntos de silla de primer orden con respecto a  $\theta_2$ . PS4 nos proporciona la barrera de la torsión del metilo para el mínimo *trans*, es decir, correspondería a un corte monodimensional de la figura 4.12 para  $\theta_1=180^\circ$ . PS5 nos proporciona la barrera de torsión del metilo. El alto valor de estas barreras permite suponer un pequeño *splitting* de los niveles torsionales por efecto túnel.

Por otro lado, la hipersuperficie de energía potencial a nivel MP4(SDQ)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ se muestra en la figura 4.15. Cualitativamente no hay diferencia con los resultados de la figura 4.12.

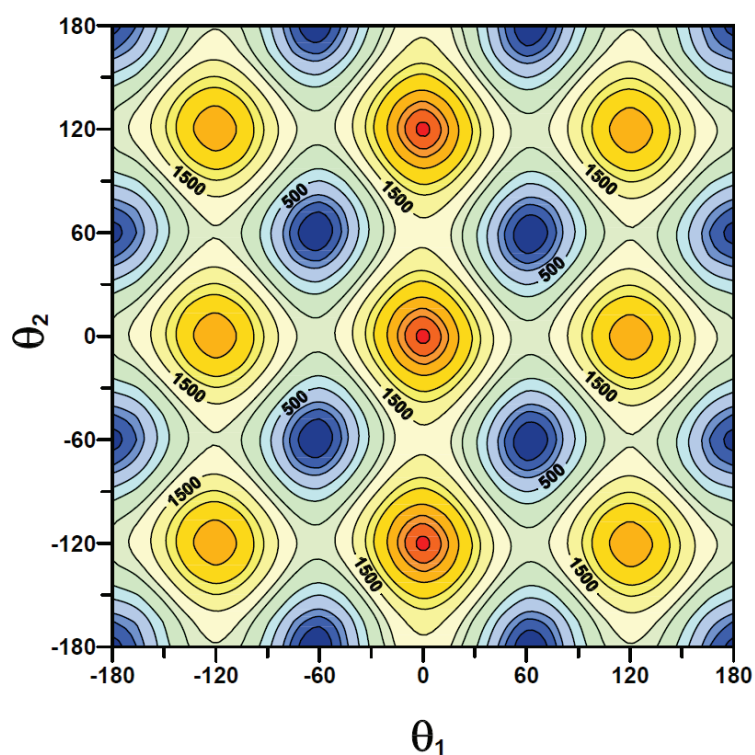
**Tabla 4.16:** Diferencias de energía entre los puntos críticos localizados sobre la hipersuperficie de potencial del *n*-butironitrilo. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ . Los valores de  $\theta_1$  y  $\theta_2$  corresponden a las estructuras totalmente relajadas a nivel MP2/aug-cc-pVTZ.

	<i>gauche</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	PS1	PS2 <sup>a</sup>	PS3 <sup>b</sup>	PS4	PS5 <sup>c</sup>
MP2/aug-cc-pVTZ	0,00	2778,02	129,09	2628,91	1442,82	1297,02	1208,33	1114,73
MP2/aug-cc-pVTZ con VAC	0,00	2872,19	119,50	2701,26	1468,74	1308,73	1255,15	1137,81
MP4(SDQ)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ	0,00	2743,49	52,84	2470,95	1434,35	1193,08	1102,11	1074,35
MP4(SDQ)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ con VAC	0,00	2837,67	43,30	2543,31	1460,27	1204,79	1148,92	1097,43
$\theta_1$	61,1	0,0	180,0	120,0	0,0	120,5	180,0	60,0
$\theta_2$	59,6	0,0	180,1	0,0	60,0	59,5	0,0	0,0

<sup>a</sup>Corresponde a la barrera *gauche* del nitrilo.  
<sup>b</sup>Corresponde a la barrera *trans* del nitrilo.  
<sup>c</sup>Corresponde a la barrera de la torsión del metilo



**Figura 4.14:** Curva de energía potencial, en  $\text{cm}^{-1}$ , como función de la coordenada vibracional  $\theta_1$  del *n*-butironitrilo obtenida a nivel MP2/aug-cc-pVTZ. a) Doble pozo de potencial para la forma *gauche*. b) Pozo de potencial para la forma *trans*.



**Figura 4.15:** Hipersuperficie de energía potencial del *n*-butironitrilo obtenida a nivel MP4(SDQ)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ como función de las coordenadas vibracionales  $\theta_1$  y  $\theta_2$ . Datos en  $\text{cm}^{-1}$ . Las zonas de mínima energía se muestran en color azul y las de máxima energía en color rojo. Intervalo entre líneas isopotenciales  $250 \text{ cm}^{-1}$

Los valores obtenidos de las frecuencias armónicas para las formas *gauche* y *trans* se comparan en la tabla 4.17 con trabajos teóricos [235, 238] y experimentales [235, 238] previos. En la notación usada, las frecuencias que corresponden a la torsión del grupo CH<sub>2</sub>CN y la torsión del metilo se identifican como  $\nu_{30}$  y  $\nu_{28}$ , respectivamente. Los valores calculados en este trabajo concuerdan razonablemente con los obtenidos en los estudios previos teóricos y experimentales sobre la molécula [235, 238] (ver tabla 4.17). No se han encontrado datos experimentales para los modos torsionales  $\nu_{30}$  y  $\nu_{28}$ .

#### 4.5.4. Construcción del Hamiltoniano rovibracional

El Hamiltoniano general rovibracional del *n*-butironitrilo como función de las dos coordenadas vibracionales,  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , se puede expresar como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 B_{ij}(\theta_1, \theta_2) \frac{\partial^2}{\partial J_i \partial J_j} + \frac{\partial B_{ij}(\theta_1, \theta_2)}{\partial J_i} \cdot \frac{\partial}{\partial J_j} \\ & + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 2B_{ij}(\theta_1, \theta_2) \frac{\partial^2}{\partial J_i \partial \theta_j} + \left[ \frac{\partial B_{ij}(\theta_1, \theta_2)}{\partial J_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta_j} + \frac{\partial B_{ij}(\theta_1, \theta_2)}{\partial \theta_j} \cdot \frac{\partial}{\partial J_i} \right] \\ & + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 B_{ij}(\theta_1, \theta_2) \frac{\partial^2}{\partial \theta_i \partial \theta_j} + \frac{\partial B_{ij}(\theta_1, \theta_2)}{\partial \theta_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta_j} + V(\theta_1, \theta_2) \end{aligned} \quad (4.35)$$

donde las  $B_{ij}(\theta_1, \theta_2)$  son los elementos cinéticos relacionados con los elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional (ver ecuaciones 2.86 y 2.87), por:

$$B_{ij} = \frac{\hbar}{2} g_{ij}(\theta_1, \theta_2) \quad (4.36)$$

y  $V(\theta_1, \theta_2)$  es la función potencial.

Los elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  rovibracional se calcularon para cada configuración de la hipersuperficie de potencial (ver figura 4.15) con el programa Gmat 2.0



**Tabla 4.17:** Frecuencias armónicas calculadas y experimentales de los conformeros del *n*-butironitrilo. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ 

Frecuencia	Valores <sup>a</sup>		Valores <sup>b</sup>		Valores <sup>c</sup>		Valores experimentales <sup>d</sup>		
	<i>gauche</i>	<i>trans</i>	<i>gauche</i>	<i>trans</i>	<i>gauche</i>	<i>trans</i>	<i>gauche</i>	<i>trans</i>	<i>trans</i>
$\nu_1$ (a')	3165,01	3164,31	2978	2978	3206	3201	2978	2986	2979
CH <sub>3</sub> alarg. asim.									
$\nu_2$ (a'')	3158,37	3158,54	2978	2978	3198	3199	2978	2977	2979
CH <sub>3</sub> alarg. asim.									
$\nu_3$ (a'')	3142,30	3141,33	2948	2949	3171	3177	2939	2964	2956
CH <sub>2</sub> alarg. asim.									
$\nu_4$ (a'')	3131,06	3123,89	2942	2941	3162	3157	2939	2950	2950
CH <sub>2</sub> alarg. asim.									
$\nu_5$ (a')	3086,27	3091,38	2880	2881	3116	3124	2885	2888	2895
CH <sub>2</sub> alarg. sim.									
$\nu_6$ (a')	3084,13	3079,82	2878	2887	3113	3109	2885	2888	2883
CH <sub>2</sub> alarg. sim.									
$\nu_7$ (a')	3068,42	3067,69	2895	2895	3109	3108		2888	2883
CH <sub>3</sub> alarg. sim.									
$\nu_8$ (a')	2192,37	2195,90	2255	2255	2222	2223	2252	2263	2261
C $\equiv$ N alarg.									
$\nu_9$ (a')	1524,22	1524,51	1466	1465	1571	1571	1463	1472	1472
CH <sub>3</sub> flex. asim.									
$\nu_{10}$ (a'')	1519,97	1520,25	1462	1462	1566	1565	1463	1469	1469
CH <sub>3</sub> flex. asim.									

<sup>a</sup>Este estudio, datos a nivel MP2/aug-cc-pVTZ<sup>b</sup>Ref. [235], datos obtenidos por la resolución de la ecuación secular vibracional usando la matriz **G**<sup>c</sup>Ref. [238] datos a nivel MP2/6-31G(d)<sup>d</sup>Refs. [235] y [238], respectivamente, datos del espectro infrarrojo

Figura 4.17: (Continuación) Frecuencias armónicas calculadas y experimentales de los conformeros del *n*-butironitrilo. Datos en cm<sup>-1</sup>

Frecuencia	Valores <sup>a</sup>		Valores <sup>b</sup>		Valores <sup>c</sup>		Valores experimentales <sup>d</sup>		
	Valores <sup>a</sup>		Valores <sup>b</sup>		Valores <sup>c</sup>		Valores experimentales <sup>d</sup>		
	<i>gauche</i>	<i>trans</i>	<i>gauche</i>	<i>trans</i>	<i>gauche</i>	<i>trans</i>	<i>gauche</i>	<i>trans</i>	<i>gauche</i>
$\nu_{11}$ (a')	1505,82	1510,53	1444	1444	1555	1558		1457	1457
$\text{CH}_2$ $\nu_{ij}$ ter.									
$\nu_{12}$ (a')	1484,20	1485,21	1431	1425	1534	1536	1428	1438	1440
$\text{CH}_2$ $\nu_{ij}$ ter.									
$\nu_{13}$ (a')	1426,45	1422,68	1383	1385	1481	1476	1385	1385	1393
$\text{CH}_3$ flex. sim.									1387
$\nu_{14}$ (a')	1379,43	1389,53	1326	1350	1420	1437	1329	1342	1346
$\text{CH}_2$ alet.									1347
$\nu_{15}$ (a')	1364,54	1339,88	1259	1263	1403	1343	1278	1261	1334
$\text{CH}_2$ alet.									1279
$\nu_{16}$ (a'')	1295,85	1306,06	1282	1287	1332	1369	1261	1278	1267
$\text{CH}_2$ balanc.									
$\nu_{17}$ (a'')	1265,21	1270,92	1218	1242	1293	1304	1230		1234
$\text{CH}_2$ balanc.									1233
$\nu_{18}$ (a'')	1135,08	1136,36	1096	1102	1166	1154	1090	1104	1100
$\text{CH}_3$ torc.									1091
$\nu_{19}$ (a')	1110,69	1128,14	1071	1071	1140	905	1080	1080	1083
$\text{CH}_3$ torc.									885
$\nu_{20}$ (a')	1079,21	1075,79	1041	1025	1103	1097	1048		1053
CCC alarg. asim.									1048

<sup>a</sup>Este estudio, datos a nivel MP2/aug-cc-pVTZ  
<sup>b</sup>Ref. [235], datos obtenidos por la resolución de la ecuación secular vibracional usando la matriz **G**  
<sup>c</sup>Ref. [238] datos a nivel MP2/6-31G(d)  
<sup>d</sup>Refs. [235] y [238], respectivamente, datos del espectro infrarrojo

**Figura 4.17:** (*Continuación*). Frecuencias armónicas calculadas y experimentales de los conformeros del *n*-butironitrilo. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ 

Frecuencia	Valores <sup>a</sup>			Valores <sup>b</sup>			Valores <sup>c</sup>			Valores experimentales <sup>d</sup>		
	<i>gauche</i>	<i>trans</i>		<i>gauche</i>	<i>trans</i>		<i>gauche</i>	<i>trans</i>		<i>gauche</i>	<i>trans</i>	
$\nu_{21}(\text{a}')_{\text{CC alarg.}}$	939,72	971,802		922	958		958	986		911	942	945
$\nu_{22}(\text{a}'')_{\text{CH}_2 \text{ torc.}}$	888,73	890,07		881	876		913	1168		872	871	1110
$\nu_{23}(\text{a}')_{\text{CCC alarg. sim.}}$	863,30	877,25		844	846		880	909		840	842	871
$\nu_{24}(\text{a}'')_{\text{CH}_2 \text{ torc.}}$	774,14	747,49		746	737		792	766		765	740	741
$\nu_{25}(\text{a}')_{\text{N}\equiv\text{CC flex.}}$	552,83	521,61		555	521		563	526		557	528	528
$\nu_{26}(\text{a}'')_{\text{N}\equiv\text{CC flex.}}$	368,22	367,01		375	362		378	376		382	360	370
$\nu_{27}(\text{a}')_{\text{CCC flex.}}$	351,60	343,90		352	354		361	354		360	360	351
$\nu_{28}(\text{a}'')_{\text{CH}_3 \text{ torsión}}$	266,67	248,52		262	248		276	254				
$\nu_{29}(\text{a}')_{\text{CCC flex.}}$	173,41	159,12		186	178		180	164		183	183	
$\nu_{30}(\text{a}'')_{\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N torsión}}$	110,62	99,42		96	99		116	101				

<sup>a</sup>Este estudio, datos a nivel MP2/aug-cc-pVTZ<sup>b</sup>Ref. [235], datos obtenidos por la resolución de la ecuación secular vibracional usando la matriz **G**<sup>c</sup>Ref. [238] datos a nivel MP2/6-31G(d)<sup>d</sup>Refs. [235] y [238], respectivamente, datos del espectro infrarrojo

[213]. Los ejes moleculares utilizados para el cálculo de los elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  del *n*-butironitrilo son aquellos capaces de minimizar los elementos no-diagonales de la submatriz de rotación  $\mathbf{G}_R$  + los elementos del acoplamiento de rotación-vibración de la submatriz  $\mathbf{G}_{RV}$ . Este caso se presenta como el caso más general en el tratamiento de la selección óptima de ejes moleculares descrito en la sección 4.3. Por tanto, la función de coste, usando (4.36), es  $f = \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^3 |B_{i,j}(\theta, \phi, \psi)| + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=4}^5 |B_{i,j}(\theta, \phi, \psi)|$  (ver ecuación 4.32).

Para expresar la dependencia con las coordenadas vibracionales, la función de potencial y los elementos cinéticos se ajustan a una doble serie de Fourier de simetría adaptada a la representación  $a_1$  del grupo no-rígido  $G_6$ :

$$B(\theta_1, \theta_2), V(\theta_1, \theta_2) = \sum_{i=0}^{\infty} A_i \cos(i\theta_1) \cos(3i\theta_2) + \sum_{i=1}^{\infty} A'_i \sin(i\theta_1) \sin(3i\theta_2) \quad (4.37)$$

La función  $f$  utilizada para minimizar los elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  se ajustó a la forma de la ecuación (4.37). El resultado se muestra en la primera columna de la tabla 4.18. Los valores del coeficiente de correlación cuadrático,  $R^2$ , y la desviación estándar,  $\sigma$ , muestran que la función de coste se ajusta adecuadamente a las coordenadas torsionales.

Por otro lado, de los elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  usados para construir la función de coste sólo necesitamos considerar los que contribuyan significativamente a la misma. Para ello, calculamos la proporción en que la media de los valores absolutos de cada  $g_{ij}$  ( $B_{ij}$  usando la ecuación 4.36) contribuye a la media de  $f$  para todas las conformaciones usadas. Los resultados se encuentran en la tabla 4.19. Se observa que las contribuciones más significativas corresponden a los elementos  $B_{14}$ ,  $B_{15}$ ,  $B_{24}$  y  $B_{25}$ . En conjunto estos elementos representan el 95,43 % del valor medio de  $f$ . Estos cuatro elementos son elementos de acoplamiento rotación-vibración.

**Tabla 4.18:** Ajustes de la función de coste y de los elementos significativos de la matriz **G** correspondientes a la rotación pura, como función de las coordenadas vibracionales  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , para el modelo bidimensional del *n*-butironitrilo. Coeficientes en  $\text{cm}^{-1}$ .

Término	$f$	$B_{1,1}$	$B_{2,2}$	$B_{3,3}$
Cte.	1,9494	0,9949	0,2459	0,0865
$\cos(3\theta_1)$	0,1428	0,0441	-0,0052	-0,0023
$\cos(3\theta_2)$	0,0178	0,0086	-0,0041	-0,0002
$\cos(2\theta_1)$	0,5365	0,2622	0,0192	-0,0039
$\cos(\theta_1)$	0,1668	—	-0,0021	0,0124
$\cos(3\theta_1) \cos(3\theta_2)$	0,0171	0,0085	—	-0,0005
$\text{sen}(3\theta_1) \text{sen}(3\theta_2)$	-0,0341	-0,0129	0,0014	—
$\text{sen}(\theta_1) \text{sen}(3\theta_2)$	—	—	—	-0,0004
$\cos(6\theta_2)$	—	—	-0,0006	0,0006
$\cos(\theta_1) \cos(3\theta_2)$	0,0157	—	—	0,0003
$\text{sen}(2\theta_1) \text{sen}(3\theta_2)$	—	—	0,0007	—
$\cos(2\theta_1) \cos(3\theta_2)$	0,0077	—	-0,0009	—
$\cos(3\theta_1) \cos(6\theta_2)$	-0,0117	—	—	-0,0008
$\cos(2\theta_1) \cos(6\theta_2)$	—	—	0,0011	—
$\cos(\theta_1) \cos(6\theta_2)$	—	—	-0,0012	0,0008
$\text{sen}(2\theta_1) \text{sen}(6\theta_2)$	—	—	—	-0,0006
$\text{sen}(3\theta_1) \text{sen}(6\theta_2)$	—	—	0,0008	-0,0007
$R^2$	0,985	0,977	0,920	0,956
$\sigma$	0,053	0,029	0,004	0,002

La tabla 4.18 muestra los términos de la expansión de los elementos de la matriz **G** que corresponden a la rotación pura, es decir, los elementos de la submatriz  $\mathbf{G}_R$  (ver ecuación 4.4). Sólo los elementos diagonales de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ ,  $B_{1,1}$ ,  $B_{2,2}$  y  $B_{3,3}$ , son significativos. Los valores de  $R^2$  y  $\sigma$  indican que los datos se ajustan de forma adecuada a las expresiones analíticas.

La tabla 4.20 recoge los ajustes de los elementos de la submatriz  $\mathbf{G}_{RV}$ , correspondientes al acoplamiento rotación-vibración. Los valores de  $R^2$  y  $\sigma$  indican que los datos se ajustan adecuadamente a las expresiones usadas.

**Tabla 4.19:** Proporción en que la media de los valores absolutos de los términos cinéticos,  $B_{ij}$ , contribuyen a la función de coste  $f$ .

Término	$B_{12}$	$B_{13}$	$B_{14}$	$B_{15}$	$B_{23}$	$B_{24}$	$B_{25}$	$B_{34}$	$B_{35}$
Proporción (%)	1,93	0,23	45,18	37,46	0,29	9,29	3,49	0,34	1,79

Finalmente, la tabla 4.21 contiene los ajustes para los elementos de vibración pura de la submatriz  $\mathbf{G}_V$  y para el potencial. Para el potencial se usaron los datos a nivel MP4(SDQ)/aug-cc-pVTZ/MP2/aug-cc-pVTZ incluyendo la VAC. Los valores de  $R^2$  y  $\sigma$  muestran en todos los casos un ajuste adecuado a las formas propuestas. En el caso de la función potencial se obtienen valores de los términos con mezcla de coordenadas con un peso significativo. Esto sugiere un importante acoplamiento entre los movimientos de torsión de los grupos nitrilo y metilo (ver tabla 4.21).

**Tabla 4.20:** Ajustes de los elementos significativos de la matriz  $\mathbf{G}$  correspondientes al acoplamiento rotación-vibración, como función de las coordenadas vibracionales,  $\theta_1$  y  $\theta_2$  para el modelo bidimensional del *n*-butironitrilo. Coeficientes en  $\text{cm}^{-1}$ .

Término	$B_{1,4}$	$B_{1,5}$	$B_{2,4}$	$B_{2,5}$
Cte.	-0,8851	0,7213	0,1842	0,0401
$\cos(3\theta_1)$	-0,0892	0,0453	0,0136	-0,0037
$\cos(3\theta_2)$	-0,0102	0,0121	—	0,0030
$\cos(2\theta_1)$	-0,2105	0,3081	—	0,0070
$\cos(\theta_1)$	-0,3622	0,0094	-0,2073	-0,1016
$\cos(3\theta_1) \cos(3\theta_2)$	-0,0116	0,0110	-0,0038	—
$\sin(3\theta_1) \sin(3\theta_2)$	0,0139	-0,0142	—	0,0050
$\sin(\theta_1) \sin(3\theta_2)$	—	—	—	0,0046
$\cos(6\theta_2)$	—	—	0,0038	-0,0041
$\cos(\theta_1) \cos(3\theta_2)$	—	—	0,0104	-0,0043
$\sin(2\theta_1) \sin(3\theta_2)$	0,0072	—	0,0061	-0,0048
$\cos(2\theta_1) \cos(3\theta_2)$	-0,0092	—	-0,0067	0,0077
$\cos(\theta_1) \cos(6\theta_2)$	—	—	-0,0040	0,0071
$R^2$	0,991	0,9843	0,9751	0,9213
$\sigma$	0,0297	0,0288	0,0244	0,0221

**Tabla 4.21:** Ajustes de la función potencial y de los elementos de la matriz **G** correspondientes a la vibración, como función de las coordenadas vibracionales  $\theta_1$  y  $\theta_2$ , para el modelo bidimensional del *n*-butironitrilo. Coeficientes en  $\text{cm}^{-1}$ .

Término	$V(\theta_1, \theta_2)$	$B_{4,4}$	$g_{5,5}$	$g_{4,5}$
Cte.	1209,3349	1,3211	6,0057	-0,5817
$\cos(3\theta_1)$	661,8475	0,1242	0,0433	-0,0983
$\cos(3\theta_2)$	564,1942	0,0095	0,0392	-0,0141
$\cos(2\theta_1)$	94,1646	0,2791	0,3202	-0,2310
$\cos(\theta_1)$	86,9726	0,3795	0,0048	-0,4218
$\cos(3\theta_1) \cos(3\theta_2)$	16,0907	0,0146	0,0118	-0,0130
$\sin(3\theta_1) \sin(3\theta_2)$	-40,9305	-0,0175	-0,0151	0,0161
$\sin(\theta_1) \sin(3\theta_2)$	-23,6846	—	—	—
$\cos(6\theta_2)$	11,1422	—	—	—
$\cos(\theta_1) \cos(3\theta_2)$	7,0553	0,0169	—	-0,0051
$\sin(3\theta_1) \sin(6\theta_2)$	3,8457	—	—	—
$\sin(2\theta_1) \sin(3\theta_2)$	—	-0,0112	—	—
$\cos(2\theta_1) \cos(3\theta_2)$	—	0,0116	—	-0,0060
$R^2$	0,999	0,989	0,982	0,993
$\sigma$	16,702	0,038	0,031	0,030

Los datos de las tablas 4.18, 4.20 y 4.21 permiten construir cualquier Hamiltoniano de rotación-vibración para el *n*-butironitrilo. Como ejemplo y primera aproximación podemos resolver el hamiltoniano rovibracional para  $J=0$ . Este caso corresponde a la vibración pura.

Para obtener los niveles torsionales se resuelve el Hamiltoniano variacionalmente usando como funciones de base las funciones propias del rotor libre. Se utilizan combinaciones lineales de simetría adaptada a las representaciones irreducibles del grupo no-rígido  $G_6$ :

$$\begin{aligned}
a_1 & \begin{cases} N \cos M \theta_1 \cdot \cos 3L \theta_2 \\ N \sin M \theta_1 \cdot \sin 3L \theta_2 \end{cases} \\
a_2 & \begin{cases} N \sin M \theta_1 \cdot \cos 3L \theta_2 \\ N \cos M \theta_1 \cdot \sin 3L \theta_2 \end{cases} \\
e & \begin{cases} N \cos M \theta_1 \cdot \cos(3L+1) \theta_2 \\ N \sin M \theta_1 \cdot \sin(3L+1) \theta_2 \\ N \sin M \theta_1 \cdot \cos(3L+1) \theta_2 \\ N \cos M \theta_1 \cdot \sin(3L+1) \theta_2 \end{cases}
\end{aligned} \tag{4.38}$$

donde  $N$  es la constante de normalización y  $M$  y  $L$  son enteros positivos [51]. De esta forma, la matriz Hamiltoniana se factoriza en bloques y los niveles de energía se clasifican automáticamente por simetría de acuerdo a las representaciones irreducibles del grupo  $G_6$ . La metodología usada es la descrita en el apartado 2.2.5. Los parámetros cinéticos  $B_{ij}$  y el potencial usados son los recopilados en la tabla 4.21.

La matriz Hamiltoniana se construyó con 671, 670 y 1302 funciones de base para las especies de simetría  $a_1$ ,  $a_2$  y  $e$ , respectivamente. El número de funciones de base se selecciona como el número mínimo para alcanzar la convergencia en  $10^{-2} \text{ cm}^{-1}$  en los primeros 10 niveles de energía para cada representación irreducible. Los cálculos de los niveles de energía se llevaron a cabo con el programa LAVCA [242].

Los niveles de energía torsionales del  $n$ -butironitrilo en su estado fundamental  $S_0$  se muestran en la tabla 4.22. En esta tabla se observan dos series de niveles para el modo  $\nu_{30}$ , torsión del grupo nitrilo. Los etiquetados como  $\nu_{30}^a$  corresponden a los dos pozos equivalentes de la forma *gauche* representados en la figura 4.14. Los niveles etiquetados como  $\nu_{30}^b$  corresponde a la serie de niveles del pozo de la forma *trans* (ver figura 4.14). Los niveles  $\nu_{30}^a$  aparecen en grupos de seis como consecuencia de los tres pozos equivalentes para la torsión del metilo y de los dos pozos equivalentes para la



torsión del nitrilo *gauche*. La existencia de un pozo único para la forma *trans* implica la aparición de grupos de tres niveles  $v_{30}^b$ , consecuencia de la torsión del metilo.

**Tabla 4.22:** Primeros niveles torsionales para el modelo bidimensional del *n*-butironitrilo. Datos de energía en  $\text{cm}^{-1}$ . El primer nivel de energía se encuentra colocado a  $167,82 \text{ cm}^{-1}$  del pozo de potencial.

$v_{28}$	$v_{30}^a$	$v_{30}^b$	Simetría	Energía
0	0		$a_1$	0,00
			$e$	0,00
			$e$	0,00
			$a_2$	0,00
0		0	$a_1$	24,49
			$e$	24,49
0	1		$a_1$	113,12
			$e$	113,12
			$e$	113,12
			$a_2$	113,12
0		1	$a_2$	130,44
			$e$	139,44
1	0		$a_1$	220,54
			$e$	220,54
			$e$	220,54
			$a_2$	220,54
0	2		$a_1$	226,59
			$e$	226,59
			$e$	226,59
			$a_2$	226,59
1		0	$a_1$	234,03
			$e$	234,03
0		2	$a_2$	251,39
			$e$	251,39

La tabla 4.22 predice como transición fundamental para la torsión del nitrilo los valores  $30_0^{a1}=113,12 \text{ cm}^{-1}$  y  $30_0^{b1}=105,95 \text{ cm}^{-1}$ , para las formas *gauche* y *trans*, respectivamente. La transición fundamental para la torsión del metilo se encuentra

a  $28_0^1=220.54\text{ cm}^{-1}$ . Los resultados para el nitrilo son del orden de los valores armónicos de la tabla 4.17. Por otro lado, para el caso de la torsión del metilo el valor obtenido es menor que las estimaciones armónicas de la tabla 4.17.

## CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolla una metodología para la construcción de Hamiltonianos moleculares rovibracionales. A tal efecto, se propone una aproximación numérica para el cálculo de la matriz **G** rovibracional y se introduce una aproximación metaheurística para la selección óptima de ejes moleculares. Para la calibración de los algoritmos se usa un conjunto de cinco moléculas: acetaldehído, glicolaldehído, metil formato, etil metil éter y n-butironitrilo. Como ejemplo de aplicación para la construcción del Hamiltoniano rovibracional como función de las coordenadas vibracionales se considera específicamente la molécula de *n*-butironitrilo. Las conclusiones a las que se ha llegado en el desarrollo del presente trabajo son:

- Las derivadas numéricas de las coordenadas nucleares con respecto a las coordenadas internas necesarias para construir la matriz **G** rovibracional se obtienen con  $10^{-12}$  dígitos significativos en el caso de las distancias y con  $10^{-8}$  en el de los ángulos de valencia y diedros.
- Para el caso de coordenadas vibracionales torsionales, que es donde menos precisión se consigue en las derivadas numéricas usadas, la metodología propuesta permite obtener los elementos de la matriz **G** con un error del orden de la millonésima de  $\text{cm}^{-1}$ .

- La definición de una función de coste constituida por los elementos de la matriz **G** cuyo valor se quiera minimizar permite la selección óptima de ejes moleculares.
- La combinación de una heurística para la localización de mínimos globales con un método de optimización local permite obtener los ejes moleculares óptimos de forma eficiente.
- El método de selección de ejes desarrollado muestra que los ejes principales de inercia no proporcionan la forma más simple para la contribución rotacional pura. Sin embargo, la minimización de los elementos rotacionales de la matriz **G** si lo hace.
- Aunque no es posible anular en su totalidad todos los elementos del acoplamiento rotación-vibración, el tratamiento propuesto produce la solución óptima.
- La metodología desarrollada permite simplificar conjuntamente la contribución rotacional pura más el acoplamiento rotación-vibración en el Hamiltoniano rovibracional.
- Los ejemplos realizados con las cinco moléculas del conjunto de calibración muestran que los movimientos torsionales están particularmente poco acoplados con el eje c, que es el perpendicular al esqueleto (*frame*) molecular.
- La implementación de los algoritmos desarrollados usando los paradigmas de ingeniería del *software* y de la programación orientada a objetos facilita la reutilizabilidad y mantenimiento del código generado.
- La aplicación de la metodología desarrollada al *n*-butironitrilo permite simplificar el tratamiento de la rotación pura y del acoplamiento rotación-vibración en esta molécula.

- El análisis de los componentes de la función de coste usada para la selección de los ejes moleculares permite identificar los elementos significativos de la matriz **G** rovibracional del *n*-butironitrilo.
- El tratamiento propuesto permite obtener expresiones analíticas para los elementos de la matriz **G** como función de las coordenadas vibracionales consideradas en el *n*-butironitrilo, a saber, la torsión del grupo metilo y la del grupo nitrilo.
- La hipersuperficie de energía torsional obtenida para el *n*-butironitrilo muestra que la torsión del grupo nitrilo genera dos estructuras de mínima energía equivalentes, correspondientes al confórmero *gauche*. Se encuentra un tercer mínimo que corresponde a la forma *trans*. Los tres mínimos están separados por barreras de energía no equivalentes.
- Los niveles vibracionales calculados para la doble torsión de los grupos metilo y propilo presentan una estructura compleja. La existencia de un doble pozo de potencial para la forma *gauche* y un pozo simple para la forma *trans* se traduce en dos series de niveles. Al no ser equivalentes los tres pozos, las dos series de niveles están ligeramente desfasadas en energía. En concreto, los niveles asociados a la forma *trans* aparecen a unos  $20\text{ cm}^{-1}$  por encima de los niveles de la forma *gauche* correspondientes al mismo *quantum* de energía. Debido a la interacción con la torsión del metilo los niveles asociados a la forma *gauche* aparecen en grupos de seis, mientras que los niveles asociados a la forma *trans* aparecen en grupos de tres.
- El estudio bidimensional predice para las transiciones fundamentales de las torsiones del grupo metilo y del grupo nitrilo, en sus formas *gauche* y *trans*, valores de  $220,54\text{ cm}^{-1}$ ,  $113,12\text{ cm}^{-1}$  y  $105,95\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente.



## TRABAJOS FUTUROS

Como continuación del presente estudio se pueden proponer los siguientes trabajos:

1. Desarrollo de la metodología, y extensión del programa Gmat, para el uso de coordenadas vibracionales expresadas como combinaciones lineales de coordenadas internas.
2. Implementación de nuevas clases para actuar de interfaz entre el programa Gmat y paquetes de estructura electrónica adicionales (en la actualidad sólo se interactúa con Gamess y Gaussian).
3. Desarrollo de una aproximación variacional para la resolución del Hamiltoniano rovibracional completo. Esto incluye el cálculo de los elementos de matriz de los operadores de momento angular. Una posibilidad es recurrir a la conversión óptima de tablas de decisión en código de ordenador aplicando los conceptos de la teoría de la información. Un estudio preliminar se presenta en la referencia [244].
4. Identificar las fuentes de paralelismo en el método variacional del párrafo anterior, a fin de aprovechar las posibilidades de los sistemas multiprocesadores actuales: sistemas *Grid* y *Cloud*, *clusters* de computadores y CPU's *multicore*.





## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Szabo A., Ostlund N.S., Modern Quantum chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory. Dover, New York, **1996**.
- [2] Born M., Oppenheimer J.R., On the Quantum Theory of Molecules. *Ann. Physik*, **1927**, 84, 457-484.
- [3] Hartree D.R., The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **1928**, 24, 89-110; Part II. Some results and discussion. **1928**, 24, 111-132; Part III. Term values and intensities in series in optical spectra. **1928**, 24, 426-437.
- [4] Pauli W., The relation between the completion of the electron groups of the atom and the complex structure of the spectra. *Z. Physik*, **1925**, 31, 765-783.
- [5] Slater J.C., The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, **1929**, 34, 1293-1323.
- [6] Fock V., Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Physik*, **1930**, 61:1-2, 126-148.
- [7] Levine I.N., Quantum chemistry. Fourth Edition, Prentice Hall, New Jersey, **1991**.

- [8] Blinder S.M., Basic concepts of self-consistent-field theory. *Am. J. Phys.*, **1965**, 33:6, 431-443.
- [9] Koopmans T.A., The distribution of wave function and characteristic value among the individual electrons of an atom. *Physica*, **1933**, 1, 104-113.
- [10] Roothaan J.C., New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23:69-89.
- [11] Hall G.C., *Proc. Roy. Soc.*, **1950**, A202:386; **1951**, A205:541; **1952**, A218:113.
- [12] Slater J.C., Atomic shielding constants. *Phys. Rev.*, **1930**, 36, 57-64.
- [13] Boys S.F., Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proc. Royal Soc. London Part A.*, **1950**, 200, 542-554.
- [14] Jensen F., Introduction to Computational Chemistry. Second Edition. John Wiley & Sons Ltd, England, **2007**.
- [15] a) Hehre W.J., Stewart R.F., Pople J.A., Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of Gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals. *J. Chem. Phys.*, **1969**, 51:6, 2657-2664. b) Collins J.B., Schleyer P.v.R., Binkley J.S., Pople J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XVII. Geometries and binding energies of second-row molecules. A comparison of three basis sets. *J. Chem. Phys.*, **1976**, 64:12, 5142-5151.
- [16] a) Binkley J.S., Pople J.A., Hehre W.J., Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102:3, 939-947. b) Gordon M.S., Binkley J.S., Pople J.A., Pietro W.J., Hehre W.J., Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104:10, 2797-2803.

- [17] a) Ditchfield R., Hehre W.J., Pople J.A., Self-consistent molecular-orbital methods. IX. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54:2, 724-728. b) Hehre W.J., Ditchfield R., Pople J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of Gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56:5, 2257-2261.
- [18] a) Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72:1, 650-654. b) McLean A.D., Chandler G.S., Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z = 11-18$ . *J. Chem. Phys.*, **1980**, 72:10, 5639-5648.
- [19] Clark T., Chandrasekhar J., Spitznagel G.W., Schleyer P.v.R., Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21 + G basis set for first-row elements, lithium to fluorine. *J. Comp. Chem.* **1983**, 4:3, 294-301.
- [20] a) Francel M.M., Pietro W.J., Hehre W.J., Binkley J.S., Gordon M.S., DeFrees D.J., Pople J.A., Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J. Chem. Phys.*, **1982**, 77:7, 3654-3665. b) Frisch M.J., Pople J.A., Binkley J.S., Self-consistent molecular orbital methods. 25. Supplementary functions for Gaussian basis sets. *J. Chem. Phys.*, **1984**, 80:7, 3265-3269.
- [21] a) Almlöf J., Taylor P.R., General contraction of Gaussian basis sets. II. Atomic natural orbitals and the calculation of atomic and molecular properties. *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92:1, 551-560. b) Almlöf J., Taylor P.R., Atomic natural orbital (ANO) basis sets for quantum-chemical calculations. *Adv. Quant. Chem.*, **1991**, 22, 301-373.
- [22] a) Dunning Jr. T.H., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.*, **1989**, 90:2,

- 1007-1023. b) Wilson A.K., van Mourik T., Dunning T.H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. VI. Sextuple zeta correlation consistent basis sets for boron through neon. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **1996**, 388, 339-349.
- [23] a) Woon D.E., Dunning T.H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. III. The atoms aluminum through argon. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98:2, 1358-1371. b) Woon D.E., Dunning T.H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. IV. Calculation of static electrical response properties. *J. Chem. Phys.*, **1994**, 100:4, 2975-2988.
- [24] Hohenberg P., Kohn W., *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864.
- [25] Sherrill C.D., Schaefer H.F., The configuration interaction method: advances in highly correlated approaches. *Adv. Quant. Chem.*, **1999**, 34, 143-269.
- [26] a) Shepard R., The multiconfiguration self-consistent field method. *Adv. Chem. Phys.*, **1987**, 69, 63-200. b) Schmidt M.W., Gordon M.S., The construction and interpretation of MCSCF wavefunctions. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **1998**, 49, 233-266.
- [27] Roos B.O., The complete active space self-consistent field method and its applications in electronic structure calculations. *Adv. Chem. Phys.*, **1987**, 69, 399-445.
- [28] Moller C., Plesset M.S., Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.*, **1934**, 46, 618-622.
- [29] Bartlett R.J., Coupled-cluster approach to molecular structure and spectra: a step toward predictive quantum chemistry. *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93:5, 1697-1708.
- [30] Goldstein H., Classical Mechanics, Second Edition, Addison-Wesley Publishing Company, USA, **1980**.

- [31] Eckart C., Some Studies Concerning Rotating Axes and Polyatomic Molecules. *Phys. Rev.*, **1935**, 47, 552-558.
- [32] Wilson E.B. Jr., Decius J.C., Cross C., Molecular Vibrations, Dover, New York, **1980**.
- [33] Papousek D., Aliev M.R., Molecular Vibrational/Rotational Spectra, Academia, Prague, **1982**.
- [34] Shaffer W.H., Operational Derivation of Wave Functions for a Symmetrical Rigid Rotator. *J. Mol. Spectrosc.*, **1957**, 1, 69-80.
- [35] Burkhard D.G., Factorization and Wave Functions for the Symmetric Rigid Rotator. *J. Mol. Spectrosc.*, **1958**, 2, 187-202.
- [36] Levine I.N., Quantum Chemistry. Volume II: Molecular Spectroscopy. John Wiley & Sons, USA, **1975**.
- [37] Wilson E.B. Jr., A method of obtaining the expanded secular equation for the vibration frequencies of a molecule. *J. Chem. Phys.*, **1939**, 7, 1047-1052.
- [38] Hollas J.M., Modern Spectroscopy, John Wiley & Sons, Third Edition, England, **1996**.
- [39] Watson J.K.G., Simplification of the molecular vibration-rotation Hamiltonian. *Mol. Phys.*, **1968**, 15, 479-490.
- [40] Wilson E.B. Jr., Howard J.B., The Vibration-Rotation Energy Levels of Polyatomic Molecules I. Mathematical Theory of Semirigid Asymmetrical Top Molecules. *J. Chem. Phys.*, **1936**, 4, 260-268.
- [41] Darling B.T., Dennison D.M., The Water Vapor Molecule. *Phys. Rev.*, **1940**, 87, 128-139.

- [42] Meyer H., The Molecular Hamiltonian. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2002**, *53*, 141-172.
- [43] Epa V.C., Bunker P.R., The Watson  $U(\rho)$  Term in the One-Dimensional Semi-rigid Bender Hamiltonian for the HF Dimer. *J. Mol. Spectrosc.*, **1991**, *150*, 511-520.
- [44] Meyer R., Günthard Hs.H., General Internal Motion of Molecules, Classical and Quantum-Mechanical Hamiltonian. *J. Chem. Phys.*, **1968**, *49*:4, 1510-1520.
- [45] Pickett H.M., Vibration-Rotation Interactions and the Choice of Rotating Axes for Polyatomic Molecules. *J. Chem. Phys.*, **1972**, *56*, 1715-1723.
- [46] Lewis J.D., Malloy Jr. T.B., Chao T.H., Laane J., Periodic Potential Functions for Pseudorotation and Internal Rotation. *J. Mol. Struct.*, **1972**, *56*, 1715-1723.
- [47] Harthcock M.A., Laane J., Calculation of Kinetic Energy Terms for the Vibrational Hamiltonian: Application to Large-Amplitude Vibrations Using One-, Two-, and Three-Dimensional Models. *J. Mol. Spectrosc.*, **1982**, *91*, 300-324.
- [48] Harthcock M.A., Laane J., Calculation of Two-Dimensional Vibrational Potential Energy Surfaces Utilizing Prediagonalized Basis Sets and Van Vleck Perturbation Methods. *J. Chem. Phys.*, **1985**, *89*, 4231-4240.
- [49] Podolsky B., Quantum-mechanically correct form of Hamiltonian function for conservative systems. *Phys. Rev.*, **1928**, *32*, 812-816.
- [50] Muñoz-Caro C., Niño A., Moule D.C., Theoretical determination of the torsion-wagging structure of the  $S_1 \leftarrow S_0$  electronic spectrum of acetaldehyde. *Chem. Phys.*, **1994**, *186*, 221-231.
- [51] a) Muñoz-Caro C., Niño A., Vibrational energy levels and vibronic structure of electronic spectra in molecules with large amplitude motions. *Computers Chem.*,

- 1994**, 18:4, 413-417. b) Niño A., Muñoz-Caro C., *QCPE Bull.*, **1994**, 14, program 648.
- [52] Niño A., Muñoz-Caro C., Moule D.C., Wagging and Torsion Vibronic Structure in the  $T_1 \leftarrow S_0$  Electronic Spectrum of Acetaldehyde. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98:6, 1519-1524.
- [53] Muñoz-Caro C., Niño A., Moule D.C., Derivation of Accurate Kinetic and Potential-energy Functions for Several Simultaneous Large-amplitude Vibrations: Application to Acetaldehyde in the  $S_0$  and  $T_1$  States. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, 91:3, 399-403.
- [54] Niño A., Muñoz-Caro C., Recursive computation of Hamiltonian matrix elements using harmonic oscillator eigenfunctions: Application to the inversion of Ammonia and to the Methyl torsion + aldehydic Hydrogen wagging of Acetaldehyde. *Computers Chem.*, **1995**, 19:4, 371-378.
- [55] Niño A., Muñoz-Caro C., Moule D.C., Three-Dimensional Vibrational Study of the Coupling between the Methyl Torsion and the Molecular Frame in the  $S_0$  State of Acetaldehyde. *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 8510-8515.
- [56] Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C., Structural and vibrational theoretical analysis of protonated formaldehyde in its  $\tilde{X}^1 A'$  ground electronic state. *Theor. Chem. Account.*, **2008**, 119:4, 343-354.
- [57] Niño A., Muñoz-Caro C., Moule D.C., A study of quadratic gaussian + cosine functions for the simultaneous description of intramolecular torsion and inversion. *J. Mol. Struct. Theochem*, **1994**, 318, 237-242.
- [58] Senent M.L., Smeyers Y.G., A MP2 four-dimensional potential energy surface of dimethyl-amine. *J. Mol. Struct. Theochem*, **1999**, 464, 137-143.
- [59] Kudich A.V., Bataev V.A., Abramnikov A.V., Godunov I.A., Quantum-chemical study of the structure of the acetyl fluoride molecule in the ground and

- lowest excited singlet and triplet electronic states. *Spectrochimica Acta Part A*, **2004**, 60, 1995-2003.
- [60] Muñoz-Caro C., Niño A., Moule D.C., Definition of a periodic methyl torsional coordinate in the  $S_0$  state of acetaldehyde. *J. Mol. Struct.*, **1995**, 350, 83-89.
- [61] Muñoz-Caro C., Niño A., Senent M.L., Theoretical study of the effect of torsional anharmonicity on the thermodynamic properties of methanol. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 273, 135-140.
- [62] Senent M.L., An ab initio potential function for the  $\nu_{13}$  vibrational mode of 1,3-butadiene. *J. Mol. Struct.*, **1995**, 351, 197-204.
- [63] Senent M.L., Ab Initio Determination of the Roto-Torsional Energy Levels of trans-1,3-Butadiene. *J. Mol. Spectrosc.*, **1998**, 191, 265-275.
- [64] Senent M.L., Determination of the kinetic energy parameters of non-rigid molecules. *Chem. Phys. Lett.*, **1998**, 296, 299-306.
- [65] Senent M.L., A comparative analysis of the QCISD(T) and CCSD(T) potential energy surfaces of the torsional mode of glyoxal (COH-COH). *J. Mol. Struct. Theochem*, **1998**, 433, 161-168.
- [66] Smeyers Y.G., Villa M., Cárdenas-Jirón G.I., Toro-Labbé A., Dynamical and spectroscopic study of internal rotation in formic, thiolformic, thionformic and dithioformic acids using a reduced potential model. *J. Mol. Struct. Theochem.*, **1998**, 426, 155-163.
- [67] Senent M.L., Fernández Herrera S., Domínguez Gómez R., Ab initio determination of the roto-torsional energy levels of hydrogen peroxide. *Spectrochimica Acta Part A*, **2000**, 56, 1457-1468.



- [68] Senent M.L., Smeyers Y.G., Domínguez Gómez R., Arroyo A., Fernández-Herrera S., Variational Evaluation of the HSSH FIR Transitions: The Anomalous  $k$ -Doubling. *J. Mol. Spectrosc.*, **2000**, 203, 209-215.
- [69] Niño A., Muñoz-Caro C., Senent M.L., Suitability of different levels of theory for modelling of hydroxamic acids. *J. Mol. Struct. Theochem*, **2000**, 530, 291-300.
- [70] Meléndez F.J., Gallego-Luxan B., Demaison J., Smeyers Y.G., Ab Initio Determination of the Infrared Phosphine Torsion Spectrum in Vinylphosphine with ZPE Correction. *J. Comp. Chem.*, **2000**, 21:13, 1167-1175.
- [71] Smeyers Y.G., Villa M., Influence of the vibrational zero-point energy correction on the amine inversion barrier and the far-infrared spectrum of methylamine. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 324, 273-278.
- [72] Senent M.L., Villa M., Domínguez-Gómez R., Fernández-Clavero A., Ab Initio Study of the Far Infrared Spectrum of Glycine. *Int. J. Quant. Chem.*, **2005**, 104, 551-561.
- [73] Rush D.J., Wiberg K.B., Ab Initio CBS-QCI Calculations of the Inversion Mode of Ammonia. *J. Phys. Chem. A.*, **1997**, 101, 3143-3151.
- [74] Smeyers Y.G., Senent M.L., Botella V., Moule D.C., An ab initio structural and spectroscopic study of acetona- An analysis of the far infrared torsional spectra of acetona- $h_6$  and - $d_6$ . *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98:4, 2754-2767.
- [75] Moule D.C., Smeyers Y.G., Senent M.L., Clouthier D.J., Karolczak J., Judge R.H., An analysis of the methyl rotation dynamics in the  $S_0$  ( $\tilde{X}^1A_1$ ) and  $T_1$  ( $\tilde{a}^3A_2$ ) states of thioacetona,  $(CH_3)_2CS$  and  $(CD_3)_2CS$  from pyrolysis jet spectra. *J. Chem. Phys.*, **1991**, 95:5, 3137-3146.
- [76] Senent M.L., Moule D.C., Smeyers Y.G., Toro-Labbé A., Peñalver F.J., A Theoretical Spectroscopic Study of the  $\tilde{A}^1A_u(S_1) \leftarrow \tilde{X}^1A_g(S_0)$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  Transition in Biacetyl,  $(CH_3CO)_2$ . *J. Mol. Spectrosc.*, **1994**, 164, 66-78.

- [77] Senent M.L., Moule D.C., Smeyers Y.G., Peñalver F.J., A theoretical study of the methyl torsional modes in the  $\tilde{a}^3A_u(T_1) \leftarrow \tilde{X}^1A_g(S_0)$ ,  $n \rightarrow \pi^*$  spectrum of biacetyl. *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 221, 512-517.
- [78] Moule D.C., Sharp A.C., Judge R.H., Liu H., Lim E.C., The phosphorescence excitation spectrum of biacetyl: An analysis of the acethyl and methyl torsional mode structure. *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108:5, 1874-1880.
- [79] Villa M., Herrera-Pérez Q.G., Smeyers Y.G., On the dilemma of the potential energy calculations with geometry optimization for spectroscopic purposes: application to a two-dimensional problem. *Chem. Phys. Lett.*, **1999**, 306, 78-82.
- [80] Senent M.L., Moule D.C., Smeyers Y.G., The torsional spectra of the isomeric butenes. An ab initio study of the far infrared and Raman spectra of *trans*-2-butene, *cis*-2-butene and 2-methylpropene (isobutene). *J. Mol. Struct.*, **1995**, 372, 257-266.
- [81] Senent M.L., Moule D.C., Smeyers Y.G., Ab initio and Spectroscopic Study of Dimethyl Sulfide. An Analysis of the Torsional Spectra of  $(CH_3)_2S$  and  $(CD_3)_2S$ . *J. Chem. Phys.*, **1995**, 99, 7970-7976.
- [82] Smeyers Y.G., Meléndez F.J., Senent M.L., Ab initio theoretical study of the methyl and phosphine torsion modes in ethylphosphine. *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106:5, 1709-1717.
- [83] Senent M.L., Smeyers Y.G., Ab initio calculations and analysis of the torsional spectra of dimethylamine and dimethylphosphine. *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105:7, 2789-2797.
- [84] Smeyers Y.G., Senent M.L., Villa M., Ab initio determination of band structures of vibrational spectra of non-rigid molecules. Applications to methylamine and dimethylamine. *Adv. Quant. Chem.*, **1999**, 32, 145-166.

- [85] Niño A., Muñoz-Caro C., Effect of Large-Amplitude Vibrations on the Thermodynamics of Malondialdehyde. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 1177-1180.
- [86] Senent M.L., Smeyers Y.G., Domínguez Gómez R., Villa M., Ab initio determination of the far infrared spectra of some isotopic varieties of ethanol. *J. Chem. Phys.*, **2000**, *112*:13, 5809-5819.
- [87] Senent M.L., Domínguez-Gómez R., The Möller-Plesset perturbation theory applied to the determination of non-rigid molecule vibrational levels. *Chem. Phys. Lett.*, **2002**, *351*, 251-258.
- [88] Vivier-Bunge A., Uc V.H., Two-dimensional treatment of the methyl and aldehydic torsions in gas phase propanal. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*:6, 2279-2286.
- [89] Smeyers Y.G., Villa M., Uc V.H., Vivier-Bunge A., A Theoretical Study of the Methyl and Aldehyde Torsion FIR Spectra in Symmetric Propanal Isotopomers. *J. Mol. Spectrosc.*, **2000**, *201*, 62-69.
- [90] Smeyers Y.G., Villa M., A theoretical determination of the methyl and aldehydic torsion far-infrared spectrum of propanal- $d_0$  with the vibrational zero point correction. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *116*:10, 4087-4093.
- [91] Villa M., Senent M.L., Domínguez-Gómez R., ZPVE correction to the FIR spectrum of propanal isotopomers. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *436*, 15-18.
- [92] Senent M.L., Ab Initio Study of the Torsional Spectrum of Glycolaldehyde. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 6286-6293.
- [93] Senent M.L., Villa M., Meléndez F.J., Domínguez-Gómez R., Ab Initio Study of the Rotational-Torsional Spectrum of Methyl Formate. *ApJ*, **2005**, *627*, 567-576.
- [94] Liu H., Lim E.C., Muñoz-Caro C., Niño A., Judge R.H., Moule D.C., The  $T_1$  ( $n \pi^*$ )  $\leftarrow S_0$  laser induced phosphorescence excitation spectrum of acetaldehyde

- in a supersonic free jet: Torsion and wagging potentials in the lowest triplet state. *J. Chem. Phys.*, **1996**, 105:7, 2547-2552.
- [95] Liu H., Lim E.C., Muñoz-Caro C., Niño A., Judge R.H., Moule D.C., The Torsion-Inversion Energy Levels in the  $S_1(n, \pi^*)$  Electronic State of Acetaldehyde from High-Resolution Jet-Cooled Fluorescence Excitation Spectroscopy. *J. Mol. Spectrosc.*, **1996**, 175, 172-189.
- [96] Smeyers Y.G., Niño A., Moule D.C., Dynamical and spectroscopic studies of non-rigid molecules. Application to the visible spectrum of thioacetaldehyde. *J. Chem. Phys.*, **1990**, 93:8, 5786-5795.
- [97] Moule D.C., Bascal H.A., Smeyers Y.G., Clouthier D.J., Karolczak J., Niño A., An analysis of the methyl rotation and aldehyde wagging dynamics in the  $S_0(\tilde{X}^1A')$  and  $T_1(\tilde{a}^3A'')$  states of thioacetaldehyde from pyrolysis jet spectra. *J. Chem. Phys.*, **1992**, 97:6, 3964-3972.
- [98] Smeyers Y.G., Villa M., Senent M.L., Ab Initio Determination of the Torsional and Wagging FIR Spectrum of Methylamine. *J. Mol. Spectrosc.*, **1996**, 177, 66-73.
- [99] Smeyers Y.G., Villa M., Senent M.L., Ab initio Determination of the Torsion-Wagging and Wagging-Bending Infrared Band Structure Spectrum of Methylamine. *J. Mol. Spectrosc.*, **1998**, 191, 232-238.
- [100] Vivier-Bunge A., Uc V.H., Smeyers Y.G., Two-dimensional treatment of the aldehydic carbonyl torsion and hydrogen wagging in gas-phase propanal. *Int. J. Quant. Chem.*, **1999**, 72, 411-420.
- [101] Beaty-Travis L.M., Moule D.C., Lim E.C., Judge R.H., A conformational study of the  $S_1(n, \pi^*)$  excited state of formic acid. *J. Chem. Phys.*, **2002**, 117:10, 4831-4838. *Chem. Phys. Lett.*, 351, 251-258.
- [102] Senent M.L., Fernández Herrera S., Domínguez Gómez R., Smeyers Y.G., Villa M., Ab initio determination of the effect of the C-C bond enlargement, the

- H wagging and the COH bending, on the torsional frequencies of glyoxal. *Mol. Phys.*, **1999**, 96:5, 775-783.
- [103] Moule D.C., Fraessdorf W., Muñoz-Caro C., Niño A., A computer simulation of the ring puckering and oxygen wagging dynamics in the  $S_0$  state of cyclobutanone. *Adv. Quant. Chem.*, **2001**, 40, 345-359.
- [104] Smeyers Y.G., Villa M., A study of the internal dynamics of trimethylamine by means of the non-rigid group theory. *J. Math. Chem.*, **2000**, 28:4, 377-388.
- [105] Smeyers Y.G., Villa M., A study of the internal dynamics of inverting trimethylamine by means of the non-rigid group theory. *Mol. Phys.*, **2003**, 101:12, 1795-1803.
- [106] Senent M.L., Ruiz R., Villa M., Domínguez-Gómez R., CCSD(T) study of the far-infrared spectrum of ethyl methyl ether. *J. Chem. Phys.*, **2009**, 130, 064101-1 - 064101-10.
- [107] Liu H., Lim E.C., Niño A., Muñoz-Caro C., Judge R.H., Moule D.C., The Torsion-Inversion-Bending Energy Levels in the  $S_1$  ( $n, \pi^*$ ) Electronic State of Acetaldehyde. A High-Resolution Study of the Bands #7 to #20 in the Jet-Cooled Fluorescence Excitation Spectrum. *J. Mol. Spectrosc.*, **1998**, 190, 78-90.
- [108] Meléndez F.J., Senent M.L., Smeyers Y.G., The effects of the C=O wagging coordinate relaxation on the far-infrared torsional spectrum of acetone. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 265, 649-652.
- [109] Senent M.L., Smeyers Y.G., Moule D.C., An ab initio three-dimensional torsion-torsion-wagging analysis of the far infrared spectra of dimethylamine. *Mol. Phys.*, **1998**, 94:6, 949-961.
- [110] Senent M.L., Smeyers Y.G., Moule D.C., An ab Initio Three-Dimensional Torsion-Torsion-Bending Analysis of the Far Infrared Spectra of Dimethylamine. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, 102, 6730-6736.

- [111] Senent M.L., Moule D.C., Smeyers Y.G., An ab initio determination of the bending-torsion-torsion spectrum of dimethyl ether,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  and  $\text{CD}_3\text{OCD}_3$ . *J. Chem. Phys.*, **1995**, 102:15, 5952-5959.
- [112] Niño A., Muñoz-Caro C., Computation of kinetic constants for large range internal motions in molecules. *Computers Chem.*, **1994**, 18:1, 27-32.
- [113] Pozrikidis C., Numerical Computation in Science and Engineering. Oxford University Press. England, **1998**.
- [114] Engeln-Müllges G., Uhlig F., Numerical Algorithms with Fortran. Ed. Springer, **1996**.
- [115] Meyer R., Flexible Models for Intramolecular Motion, a Versatile Treatment and Its Application to Glyoxal. *J. Mol. Spectrosc.*, **1979**, 76, 266-300.
- [116] Durig J.R., Zhao W., Calculation of the Reduced Mass of Some Four-Membered Rings as a Function of Ring-Puckering Coordinate Based on Optimized ab Initio Structural Parameters. *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 9202-9206.
- [117] Makarewicz J., Fitting the Rovibrational Spectra with an Effective Rotational-Large Amplitude Motion Hamiltonian. *J. Mol. Spectrosc.*, **1996**, 176, 169-179.
- [118] Makarewicz J., Kreglewski M., Senent M.L., Ab Initio Potential Energy Surface and Internal Torsional-Wagging States of Hydroxylamine. *J. Mol. Spectrosc.*, **1997**, 186, 162-170.
- [119] Luckhaus D., The rovibrational spectrum of hydroxylamine: A combined high resolution experimental and theoretical study. *J. Chem. Phys.*, **1997**, 106:20, 8409-8426.
- [120] Luckhaus D., 6D vibrational quantum dynamics: Generalized coordinate discrete variable representation and (a)diabatic contraction. *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113:4, 1330-1347.

- [121] Muñoz-Caro C., Niño A., *QCPE Bull.*, **1993**, 13, 4.
- [122] Algorithm subroutines written by Dr. Bruce R. Johnson, Rice Quantum Institute.
- [123] Cooley J.W., An Improved Eigenvalue Corrector Formula for Solving the Schrödinger Equation for Central Fields. *Math. Comput.*, **1961**, 15:76, 363-374.
- [124] East A.L.L., Bunker P. R., A General Rotation-Contortion Hamiltonian with Structure Relaxation: Application to the Precessing Internal Rotor Model. *J. Mol. Spectrosc.*, **1997**, 183, 157-162.
- [125] Hougen J.T., Bunker P.R., Johns J.W.C., The Vibration-Rotation Problem in Triatomic Molecules Allowing for a Large-Amplitude Bending Vibration. *J. Mol. Spectrosc.*, **1970**, 34, 136-172.
- [126] Lauvergnat D., Nauts A., Exact numerical computation of a kinetic energy operator in curvilinear coordinates. *J. Chem. Phys.*, **2002**, 116:19, 8560-8570.
- [127] Program TNUM written by D. Lauvergnat, **2001**.
- [128] Sayvetz A., The Kinetic Energy of Polyatomic Molecules. *J. Chem. Phys.*, **1939**, 7, 383-389.
- [129] Watson J.K.G., The vibration-rotation hamiltonian of linear molecules. *Mol. Phys.*, **1970**, 19:4, 465-487.
- [130] Dymarsky A.Y., Kudin K.N., Computation or the pseudorotation matrix to satisfy the Eckart axis conditions. *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 124103-1 - 124103-2.
- [131] Kudin K.N., Dymarsky A.Y., Eckart axis conditions and the minimization of the root-mean-square deviation: Two closely related problems. *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 224105-1 - 224105-2.

- [132] Janezic D., Praprotnik M., Symplectic Molecular Dynamics Integration Using Normal Mode Analysis. *Int. J. Quant. Chem.*, **2001**, *84*, 2-12.
- [133] Janezic D., Praprotnik M., Merzel F., Molecular dynamics integration and molecular vibrational theory. I. New symplectic integrators. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 174101-1 - 174101-14.
- [134] Praprotnik M., Janezic D., Molecular dynamics integration and molecular vibrational theory. II. Simulation of nonlinear molecules. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 174102-1 - 174102-9.
- [135] Praprotnik M., Janezic D., Molecular dynamics integration and molecular vibrational theory. III. The infrared spectrum of water. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *122*, 174103-1 - 174103-10.
- [136] Praprotnik M., Janezic D., Molecular Dynamics Integration Meets Standard Theory of Molecular Vibrations. *J. Chem. Inf. Model.*, **2005**, *45*, 1571-1579.
- [137] Sutcliffe B.T., Tennyson J., A General Treatment of Vibration-Rotation Coordinates for Triatomic Molecules. *Int. J. Quant. Chem.*, **1991**, *39*, 183-196.
- [138] Wei H., Carrington Jr. T., Explicit expressions for triatomic Eckart frames in Jacobi, Radau, and bond coordinates. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*:8, 2813-2818.
- [139] Wei H., Carrington Jr. T., The triatomic Eckart-frame kinetic energy operator in bond coordinates. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *107*:22, 9493-9501.
- [140] Makarewicz J., Bauder A., Rovibrational Hamiltonian for molecular complexes. *Mol. Phys.*, **1995**, *84*:5, 853-878.
- [141] Pressman R.S., Software Engineering: A Practitioner's Approach. Sixth edition. Mc Graw Hill, New York, **2005**.
- [142] Booch G., Rumbaugh J., Jacobson, I., The Unified Modeling Language User Guide. Second Edition, Addison-Wesley, USA, **2005**.



- [143] Stroustrup B., The C++ Programming Language. Third edition. Addison-Wesley, **2000**.
- [144] Meyer. B.: Object-Oriented Software Construction. Prentice-Hall, **2000**.
- [145] Muñoz-Caro C., Niño A., Vizcaíno A.: Introducción a la programación con orientación a objetos. Prentice-Hall, España **2002**.
- [146] Fletcher R., Practical Methods of Optimization, John Wiley & Sons Ltd, Toronto, **2000**.
- [147] Press W.H., Flannery B.P., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing. Cambridge University Press, Cambridge, **2007**.
- [148] Nelder J.A., Mead R., A Simplex Method for Function Minimization. *Computer J.*, **1965**, 7, 308-313.
- [149] Powell M.J.D., An efficient method for finding the minimum of a function of several variables without calculating derivatives. *Computer J.*, **1964**, 7, 155-162.
- [150] Schlegel H.B., Estimating the Hessian for gradient-type geometry optimizations. *Theor. Chim. Acta*, **1984**, 66:5, 333-340.
- [151] Schlegel H.B., Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *J. Comput. Chem.*, **1982**, 3:2, 214-218.
- [152] Weise T., Global Optimization Algorithms. Theory and Application., Self-Published, University of Kassel, Distributed Systems Group, **2009**, on-line version <http://www.it-weise.de/>, last visit October 29, 2009.
- [153] Dréo J., Siarry P., Pétrowski A., Taillard E., Metaheuristics for Hard Optimization. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **2006**.

- [154] Kirkpatrick S., Gelatt Jr. C.D., Vecchi M.P., Optimization by Simulated Annealing. *Science*, **1983**, 220:4598, 671-680.
- [155] Metropolis N., Rosenbluth A.W., Rosenbluth M.N., Teller A.H., Teller E., Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21:6, 1087-1092.
- [156] Glover F., Future paths for integer programming and links to artificial intelligence. *Computers and Operations Research*, **1986**, 13, 533-549.
- [157] Judson R.S., Genetic algorithms and their use in chemistry. *Rev. Comp. Chem.*, **1997**, 10, 1-73.
- [158] Meza J.C., Judson R.S., Faulkner T.R., Treasurywala A.M., A Comparison of a Direct Search Method and a Genetic Algorithm for Conformational Searching. *J. of Comp. Chem.*, **1996**, 17:9, 1142-1151.
- [159] Bockisch F., Liotard D., Rayez J.C., Duguay B., Simulated Annealing to Locate Various Stationary Points in Semiempirical Methods. *Int. J. Quant. Chem.*, **1992**, 44, 619-642.
- [160] Liotard D.A., Algorithmic tools in the study of semiempirical potential surfaces. *Int. J. Quant. Chem.*, **1992**, 44:5, 723-741.
- [161] Andricioaei I., Straub J.E., Finding the needle in the haystack: Algorithms for conformational optimization. *Comput. Phys.*, **1996**, 10:5, 449-454.
- [162] Simoes J.M., Franco V.M., Martins P.G., Mota C.M., Mota C.A., Optimal design in vibration control of adaptive structures using a simulated annealing algorithm. *Composite Struct.*, **2006**, 75, 79-87.
- [163] Villani V., Tamburro A.M., Simulated annealing and molecular dynamics of an elastin-related tetrapeptide in aqueous solution. *J. Mol. Struct. Theochem*, **1998**, 431, 205-218.

- [164] Brünger A.T., Adams P.D., Rice L.M., New applications of simulated annealing in X-ray crystallography and solution NMR. *Structure*, **1997**, *15*, 325-336.
- [165] Ogura T., Sato C., A fully automatic 3D reconstruction method using simulated annealing enables accurate posterioric angular assignment of protein projections. *J. Struct. Biol.*, **2006**, *156*, 371-386.
- [166] Matsuba I., Optimal Simulated Annealing method based on stochastic - dynamic programming. *Phys. Rev. A*, **1989**, *39*:5, 2635-2642.
- [167] Siarry P., Berthiau G., Durbin F., Haussy J., Enhanced Simulated Annealing for Globally Minimizing Functions of Many-Continuous Variables. *ACM Trans. Math. Soft.*, **1997**, *23*:2, 209-228.
- [168] Torres F.M., Agichtein E., Grinberg L., Yu G., Topper R.Q., A note on the application of the Boltzmann simplex-simulated annealing algorithm to global optimizations of argon and water clusters. *J. Mol. Struct. Theochem*, **1997**, *419*, 85-95.
- [169] Hedar A.R., Masao F., Hybrid Simulated Annealing and Direct Search Method for Nonlinear Unconstrained Global Optimization. *Opt. Meth. Soft.*, **2002**, *17*, 891-912.
- [170] Hedar A.R., Masao F., Heuristic Pattern Search and its Hybridization with Simulated Annealing for Nonlinear Global Optimization. *Opt. Meth. Soft.*, **2004**, *19*:3-4, 291-308.
- [171] Ram D.J., Sreenivas T.H., Subramaniam K.G., Parallel Simulated Annealing Algorithms, *J. Par. Distrib. Comp.*, **1996**, *37*, 207-212.
- [172] Yamada T., Nakano R., Job-Shop Scheduling by Simulated Annealing Combined with Deterministic Local Search. *Meta-heuristics: Theory & applications*, Kluwer academic publishers, USA, **1996**, 237-248.

- [173] Díaz J., Reyes S., Muñoz-Caro C., Niño A., A Heuristic Approach to Task Scheduling in Internet-based Grids of Computers, *2nd Int. Conf. Adv. Engin. Compt. Appl. Sci., ADVCOMP*, **2008**, 110-116.
- [174] Braunt T.D., Siegel H.J., Beck N., Boloni L.L., Maheswarans M., Reuthert A.I., Robertson J.P., Theys M.D., Yao B., Hensgeno D., Freund R.F., A Comparison Study of Eleven Static Heuristics for Mapping a Class of Independent Tasks onto Heterogeneous Distributed Computing Systems, *ECE Tech. Reports*, Purdue Libraries, Indiana, **2000**.
- [175] Attiya G., Hamam Y., Two Phase Algorithm for Load Balancing in Heterogeneous Distributed Systems. *Proc. 12th Euromicro Conference on Parallel, Distributed and Network-Based Processing (EUROMICRO-PDP'04)*, **2004**.
- [176] Foster I., What is the Grid? A Three Point Checklist, *Grid Today*, **2002**, 1, 6.
- [177] Foster I., Kesselman C., Tuecke S. The anatomy of the Grid. Enabling scalable virtual organizations. *Int. J. High Perform. Comp. Appl.*, **2001**, 15, 200-222.
- [178] Foster I., Kesselman C., Nick J.M., Tuecke S., The Physiology of the Grid. An Open Grid Services Architecture for Distributed Systems Integration. Argonne National Laboratory, Argonne, III, **2002**. 42-47.
- [179] Foster I., The Grid: A New Infrastructure for 21st Century Science. *Physics Today*, **2002**, 42-47.
- [180] Chien A., Foster I., Goddette D., Grid technologies empowering drug discovery. *Inf. Biotech. Suppl.*, **2002**, 7:20, 5176-5180.
- [181] Buetow K.H., Cyberinfrastructure: Empowering a "Third Way" in Biomedical Research. *Science*, **2005**, 308, 821-824.

- [182] Maltsev N., Glass E., Sulakhe D., Rodriguez A., Syed M.H., Bompada T., Zhang Y., D'Souza M., PUMA2-grid-based high-throughput analysis of genomes and metabolic pathways. *Nucl. Acids Res.*, **2006**, *34*, D369-D372.
- [183] Takashima H., Kitamura K., Tanabe K., Nagashima U., Is Large-Scale Ab Initio Hartree-Fock Calculation Chemically Accurate? Toward Improved Calculation of Biological Molecule Properties. *J. Comp. Chem.*, **1999**, *20*:4, 443-454.
- [184] Reyes S., Muñoz-Caro C., Niño A., Badia R.M., Cela J.M., Performance of computationally intensive parameter sweep applications on Internet-based Grids of computers: the mapping of molecular potential energy hypersurfaces. *Concurrency Computat.: Pract. Exper.*, **2007**, *19*, 463-481.
- [185] Belloche A., Garrod R.T., Müller H.S.P., Menten K.M., Comito C., Schilke P., Increased complexity in interstellar chemistry: Detection and chemical modeling of ethyl formate and *n*-propyl cyanide in Sgr B2(N). *Astronomy & Astrophysics*, **2009**, *499*:1, 215-232.
- [186] Fairley D.A., Scott G.B.I., Freeman C.G., MacLagan R.G.A.R., McEwan M.J., Ion-molecule association of  $\text{H}_3\text{O}^+$  and  $\text{C}_2\text{H}_2$ : Interstellar  $\text{CH}_3\text{CHO}$ . *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, (**1996**), *92*:8, 1305-1309.
- [187] Bell M.B., Matthews H.E., Feldman P.A., Observations of microwave transitions of A-state acetaldehyde in Sgr B2. *Astronomy and Astrophysics*, (**1983**), *127*:2, 420-422.
- [188] Matthews H.E., Friberg P., Irvine W.M., The detection of acetaldehyde in cold dust clouds. *ApJ.* (**1985**), *290*:2, 609-614.
- [189] Bennett C.J., Jamieson C.S., Osamura Y., Kaiser R.I., A combined experimental and computational investigation on the synthesis of acetaldehyde [ $\text{CH}_3\text{CHO}(X^1A')$ ] in interstellar ices. *ApJ*, (**2005**), *624*, 1097-1115.

- [190] Bisschop S.E., Fuchs G.W., van Dishoeck E.F., Linnartz H., H-atom bombardment of CO<sub>2</sub>, HCOOH, and CH<sub>3</sub>CHO containing ices. *A&A*, (2007), 474, 1061-1071.
- [191] Dickens J.E., Irvine W.M., Ohishi M., Ikeda M., Ishikawa S., Nummelin A., Hjalmarson Å., Detection of interstellar ethylene oxide (c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O). *ApJ*, 1997, 489:753-757.
- [192] Bennet C.J., Osamura Y., Lebar Matt D., Kaiser R.I., Laboratory studies on the formation of three C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O isomers – Acetaldehyde (CH<sub>3</sub>CHO), Ethylen oxide (c-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O), and Vinyl alcohol (CH<sub>2</sub>CHOH) – in interstellar and cometary ices. *Apj*, (2005), 634, 698-711.
- [193] Turner B.E., Apponi A.J., Microwave detection of interstellar vinyl alcohol, CH<sub>2</sub>=CHOH. *Apj*, (2001), 561: L207-L210.
- [194] Crovisier J., Bockelée-Morvan D., Colom P., Biver N., Despois D., Lis D.C., The composition of ices in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) from radio spectroscopy: Further results and upper limits on undetected species. *A&A*, (2004), 418, 1141-1157.
- [195] Hollis J.M., Lovas F.J., Jewell P.R., Interstellar glycolaldehyde: The first sugar. *ApJ*, (2000), 540, L107-L110.
- [196] Hollis J.M., Jewell P.R., Lovas F.J., Remijan A., Green Bank telescope observations of interstellar glycolaldehyde: Low-temperature sugar. *ApJ*, (2004), 613, L45-L48.
- [197] Halfen D.T., Apponi A.J., Woolf N., Polt R., Ziurys L.M., A systematic study of glycolaldehyde in Sagittarius B2(N) at 2 an 3 mm: criteria for detecting large interstellar molecules. *ApJ*, (2006), 639, 237-245.
- [198] Brown R.D., Crofts J.G., Gardner F.F., Godfrey P.D., Robinson B.J., Whiteoak J.B., Discovery of interstella methyl formate. *ApJ*, (1975), 197, L29-L31.

- [199] Ellder J., Friberg P., Hjalmarson A., Hoeglund B., Irvine W.M., Johansson L.E.B., Olofsson H., Rydbeck G., Rydbeck O.E.H., Guelin M., *ApJ*, (1980), 242:2, L93-L97.
- [200] Churchwell E., Nash A., Rahe J., Walmsley C.M., Lochner O., Winnewisser G., Abundances and excitation of interstellar methyl formate. *ApJ*, (1980), 241:3, L169-L174.
- [201] Horn A., Møllendal H., Sekiguchi O., Uggerud E., Roberts H., Herbst E., Vig-giano A.A., Fridgen T.D., The gas-phase formation of methyl formate in hot molecular cores. *ApJ*, (2004), 611, 605-614.
- [202] Fuchs U., Winnewisser G., Groner P., De Lucia F.C., Herbst E., trans-Ethyl Methyl Ether: Assignments and Predictions up to 400 GHz for the Vibrational-Torsional Ground State. *ApJS*, 2003, 144, 277-286.
- [203] Fuchs G.W., Fuchs U., Giesen T.F., Wyrowski F., Trans-ethyl methyl ether in space. A new look at a complex molecule in selected hot core regions. *A & A*, (2005), 444, 521-530.
- [204] Charnley S.B., Ehrenfreund P., Kuan Y.-J., Spectroscopic diagnostics of organic chemistry in the protostellar environment. *Spectrochim. Acta Part A*, (2001), 57, 685-704.
- [205] Hirota E., Rotational Isomerism and Microwave Spectroscopy. II. The Microwave Spectrum of Butyronitrile. *J. Chem. Phys.*, (1962), 37:12, 2918-2920.
- [206] Wlodarczak G., Martinache L., Demaison J., Marstokk K.-M., Mollendal H., Rotational Spectrum of Butyronitrile: Dipole Moment, Centrifugal Distortion Constants and Energy Difference between Conformers. *J. Mol. Spectrosc.*, (1988), 127, 178-185.

- [207] Garrod R.T., Widicus Weaver S.L., Herbst E., Complex Chemistry in Star-forming Regions: An Expanded Gas-Grain Warm-up Chemical Model. *ApJ*, (2008), 682, 283-302.
- [208] a) Frisch M.J., Head-Gordon M., Pople J.A., A direct MP2 gradient method. *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 166:3, 275-280. b) Head-Gordon M., Head-Gordon T., Analytic MP2 frequencies without fifth-order storage. Theory and application to bifurcated hydrogen bonds in the water hexamer. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 220, 122-128.
- [209] a) Krishnan R., Pople J.A., Approximate fourth-order perturbation theory of the electron correlation energy *Int. J. Quant. Chem.*, **1978**, 14, 91-100. b) Trucks G.W., Watts J.D., Salter E.A., Bartlett R.J. Analytical MBPT(4) gradients. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 153:6, 490-495.
- [210] Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Montgomery J.A.Jr., Vreven T., Kudin K.N., Burant J.C., Millam J.M., Iyengar S.S., Tomasi J., Barone V., Mennucci B., Cossi M., Scalmani G., Rega N., Petersson G.A., Nakatsuji H., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Klene M., Li X., Knox J.E., Hratchian H.P., Cross J.B., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Ayala P.Y., Morokuma K., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Zakrzewski V.G., Dapprich S., Daniels A.D., Strain M.C., Farkas O., Malick D.K., D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski A., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Martin R.L., Fox D.J., Keith T., Al-Laham M.A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B., Chen W., Wong M. W., Gonzalez C., and Pople. J.A. Gaussian 03. Revision A.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.



- [211] Stroustrup B., The C++ Programming Language. Third edition. Addison-Wesley, **2000**.
- [212] Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C., Gmat. A software tool for the computation of the rovibrational G matrix. *Comput. Phys. Comm.*, **2009**, 180, 1183-1187.
- [213] Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C., A program for the heuristic computation of the G matrix in optimized molecule-fixed axes. Gmat 2.0. *Comput. Phys. Comm.*, *Submitted*, **2009**.
- [214] Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C., Accurate Numerical Computation of Rovibrational G Matrices in Molecules of Arbitrary Size. *LNCS*, **2008**, 5072, 1011-1025.
- [215] Stewart G.W., Afternotes on Numerical Analysis. SIAM, Philadelphia, **1996**.
- [216] IEEE Std 754-1985, IEEE Standard for Binary Floating-Point Arithmetic.
- [217] Castro M.E., Muñoz-Caro C., Niño A., A Metaheuristic Approach to the Optimal Definition of Molecule-fixed Axes in Rovibrational Hamiltonians. *Submitted, Compt. Phys. Comm.*, **2009**.
- [218] Cormen T.H., Leiserson C.E., Rivest R.L., Stein C. Introduction to Algorithms. Second edition. The MIT Press, **2001**.
- [219] Carlson D., What are Schur Complementes, Anyway?. *Linear Algebra and Its Applications*, **1986**, 74, 257-275.
- [220] Salamon P. , Sibani P., Frost R., Facts, Conjectures, and Improvements for Simulated Annealing, SIAM Monographs Mathematical Modeling and Computation, Philadelphia, **2002**.
- [221] Reyes S., Niño A., Muñoz-Caro C. Customizing clustering computing for a computational chemistry environment. The case of the DBO-83 nicotinic analgesic. *J. Mol. Struct., THEOCHEM*, **2005**, 727, 41-48.

- [222] Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.: General Atomic and Molecular Electronic Structure System. *J. Comput. Chem.*, **1993**, *14*, 1347-1363.
- [223] Karlström G., Lindh R., Malmqvist P.-Å., Roos B.O., Ryde U., Veryazov V., Widmark P.-O., Cossi M., Schimmelpfennig B., Neogrady P., Seijo L., Molcas: a program package for computational chemistry. *Comput. Mat. Sci.*, **2003**, *28*, 222.
- [224] MOLPRO, version 2009.1, a package of ab initio programs, Werner H.-J., Knowles P.J., Lindh R., Mandy F.R., Schutz M., Celani P., Korona T., Mitrushenkov A., Rauhut G., Adler T.B., Amos R.D., Bernhardsson A., Berning A., Cooper D.L., Deegan M.J.O., Dobbyn A.J., Eckert F., Goll E., Hampel C., Hetzer G., Hrenar T., Knizia G., Köppl C., Liu Y., Lloyd A.W., Mata R.A., May A.J., McNicholas S.J., Meyer W., Mura M.E., Nicklass A., Palmieri P., Pflüger K., Pitzer R., Reiher M., Schumann U., Stoll H., Stone A.J., Tarroni R., Thorsteinsson T., Wang M., Wolf A., see <http://www.molpro.net>.
- [225] DALTON, a molecular electronic structure program, Angeli C., Bak K.L., Bakken V., Christiansen O., Cimiraglia R., Coriani S., Dahle P., Dalskov E.K., Enevoldsen T., Fernandez B., Hättig C., Hald K., Halkier A., Heiberg H., Helgaker T., Hetttema H., Jensen H.J.Aa., Jonsson D., Jørgensen P., Kirpekar S., Klopper W., Kobayashi R., Koch H., Ligabue A., Lutnæs O.B., Mikkelsen K.V., Norman P., Olsen J., Packer M.J., Pedersen T.B., Rinkevicius Z., Rudberg E., Ruden T.A., Ruud K., Sałek P., Sanchez de Mares A., Sauer S.P.A., Schimmelpfennig B., Sylvester-Hvid K.O., Taylor P.R., Vahtras O., Saue T., Wilson D.J., Ågren H., Release 2.0, **2005**, see <http://www.kjemi.uio.no/software/dalton/dalton.html>.
- [226] Kendall R.A., Apra E., Bernholdt D.E., Bylaska E.J., Dupuis M., Fann G.I., Harrison R.J., Ju J., Nichols J.A., Nieplocha J., Straatsma T.P., Windus T.L., Wong

- A.T., High Performance Computational Chemistry: An Overview of NWChem a Distributed Parallel Application. *Computer Phys. Comm.*, **2000**, *128*, 260-283.
- [227] DeMarco T., Structured analysis and System Specification. Prentice-Hall, New Jersey, **1979**, p. 75.
- [228] Rumbaugh, J., Jacobson, I., Booch, G.: The Unified Modeling Language Reference Manual. Second Edition, Addison-Wesley, **2005**.
- [229] National Institute for Standards and Technology. <http://www.nist.gov/>. Last visit August 15, **2009**.
- [230] Code::Blocks, Release 8.02, The Code::Blocks Team. <http://www.codeblocks.org>. Last visit August 23, **2009**.
- [231] <http://www.gnu.org/>. Last visit August 23, **2009**.
- [232] Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C. Program title: Gmat. *Computer Physics Communications Program Library. Programs in Physics & Physical Chemistry*. ID number: AECZ\_v1\_0. Program summary URL: [http://cpc.cs.qub.ac.uk/summaries/AECZ\\_v1\\_0.html](http://cpc.cs.qub.ac.uk/summaries/AECZ_v1_0.html). January **2009**.
- [233] Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C. Gmat. Un programa para la computación de la matriz **G** rovibracional. Versión 1.0. Inscripción en el Registro de la Propiedad Intelectual Española. No. 00/2009/1518. Abril **2009**.
- [234] Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C. Gmat 2.0. Un programa para la obtención heurística de la matriz **G** en ejes moleculares optimizados. Inscripción en el Registro de la Propiedad Intelectual Española. Enviado: Mayo de **2009**.
- [235] Crowder G.A., Conformational and Vibrational Analysis of Butyronitrile. *J. Mol. Struct.*, **1987**, *158*, 229-236.
- [236] Moffat J.B., *n*-Propyl Cyanide and Isocyanide: Rotational and Structural Isomerization. *J. Mol. Struct.*, **1978**, *44*, 237-243.

- [237] Traetteberg M., Bakken P., Hopf H., Structure and conformation of gaseous butyronitrile: C–H  $\cdots \pi$  interaction?. *J. Mol. Struct.*, **2000**, 566, 189-196.
- [238] Durig J.R., Drew B.R., Koomer A., Bell S., Infrared and Raman spectra, conformational stability, *ab initio* calculations of structure and vibrational assignment of butyronitrile. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2001**, 3, 766-775.
- [239] GridWay. <http://www.gridway.org/> Last visit November 12, 2009.
- [240] Atticks K.A., Bohn R.K., Michels H.H., Structure and Relative Energies of the Conformers of *n*-Butyl Cyanide and 5-Hexynenitrile. *Int. J. Quant. Chem.*, **2002**, 90, 1440-1447.
- [241] Peng C., Ayala P. Y., Schlegel H. B., Frisch M. J., Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J. Comp. Chem.*, **1996**, 17, 49-56.
- [242] LAVCA: General large amplitude vibrational energy levels computation program by C. Muñoz-Caro and A. Niño.
- [243] Kundu T., Pradhan B., Singh B.P., *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **2002**, 114:6, 623-638.
- [244] Castro M.E., Muñoz-Caro C., Niño A. Information theory-based code optimization of matrix elements for overall rotation angular momenta. *The 3rd WSEAS Int. Conf. on Computational Chemistry, COMPUCHEM'09*, Canary Islands, Spain, **2009**.

## ÍNDICE DE TABLAS

3.1. Definición de la matriz $Z$ de las moléculas: a) acetaldehído, b) glicolaldehído y c) metil formato. $X$ denota un átomo ficticio. . . . .	82
3.2. Definición de la matriz $Z$ de las moléculas: d) etil metil éter y e) <i>n</i> -butironitrilo. $X$ denota un átomo ficticio. . . . .	83
4.1. Incrementos óptimos (en Å) de las distancias para el cálculo numérico de las derivadas del conjunto molecular de calibración. . . . .	93
4.2. Incrementos óptimos (en grados) de los ángulos de valencia y diedros para el cálculo numérico de las derivadas del conjunto molecular de calibración. . . . .	94
4.3. Constantes cinéticas vibracionales para los movimientos de torsión del conjunto molecular de calibración. Datos en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	101
4.4. Constantes cinéticas vibracionales obtenidas en trabajos previos por otros autores. Datos en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	102

- 4.5. Comparación de las constantes cinéticas vibracionales, usando el conjunto molecular de calibración, obtenidas con el programa compilado en los sistemas operativos Windows<sup>®</sup> (W) y Linux (L). Datos en  $\text{cm}^{-1}$ . . . . . 103
- 4.6. Valores de la “temperatura” máxima y de la función de coste,  $f$ , en  $(\text{amu} \text{ \AA}^2)^{-1}$ , obtenidos en el proceso de calibración del procedimiento SA + Powell para el conjunto molecular de calibración. . . . . 117
- 4.7. Valores de la función de coste, en  $(\text{amu} \text{ \AA}^2)^{-1}$ , obtenidos en el proceso de calibración del procedimiento SA + Powell como función del factor de enfriamiento  $r$  para el conjunto molecular de calibración. . . . . 118
- 4.8. Valores de la función de coste,  $f$ , en  $(\text{amu} \text{ \AA}^2)^{-1}$ , obtenidos en el proceso de calibración del procedimiento SA usando 200 temperaturas y un número de temperaturas generadas por la heurística propuesta para el conjunto molecular de calibración. . . . . 121
- 4.9. Elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  del acetaldehído.  $f(\mathbf{I})$  corresponde a los ejes principales de inercia,  $f(\mathbf{G}_R)$  minimiza los elementos no-diagonales de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ ,  $f(\mathbf{G}_{RV})$  minimiza el acoplamiento de rotación-vibración. Finalmente  $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$  es la combinación de los dos casos previos. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ . . . . . 123
- 4.10. Elementos de la matriz  $\mathbf{G}$  del glicolaldehído.  $f(\mathbf{I})$  corresponde a los ejes principales de inercia,  $f(\mathbf{G}_R)$  minimiza los elementos no-diagonales de la submatriz  $\mathbf{G}_R$ ,  $f(\mathbf{G}_{RV})$  minimiza el acoplamiento de rotación-vibración. Finalmente  $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$  es la combinación de los dos casos previos. Datos en  $\text{cm}^{-1}$ . . . . . 124

4.11. Elementos de la matriz $\mathbf{G}$ del metil formato. $f(\mathbf{I})$ corresponde a los ejes principales de inercia, $f(\mathbf{G}_R)$ minimiza los elementos no-diagonales de la submatriz $\mathbf{G}_R$ , $f(\mathbf{G}_{RV})$ minimiza el acoplamiento de rotación-vibración. Finalmente $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$ es la combinación de los dos casos previos. Datos en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	125
4.12. Elementos de la matriz $\mathbf{G}$ del etil metil éter. $f(\mathbf{I})$ corresponde a los ejes principales de inercia, $f(\mathbf{G}_R)$ minimiza los elementos no-diagonales de la submatriz $\mathbf{G}_R$ , $f(\mathbf{G}_{RV})$ minimiza el acoplamiento de rotación-vibración. Finalmente $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$ es la combinación de los dos casos previos. Datos en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	126
4.13. Elementos de la matriz $\mathbf{G}$ del <i>n</i> -butironitrilo. $f(\mathbf{I})$ corresponde a los ejes principales de inercia, $f(\mathbf{G}_R)$ minimiza los elementos no-diagonales de la submatriz $\mathbf{G}_R$ , $f(\mathbf{G}_{RV})$ minimiza el acoplamiento de rotación-vibración. Finalmente $f(\mathbf{G}_R + \mathbf{G}_{RV})$ es la combinación de los dos casos previos. Datos en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	127
4.14. Tabla de caracteres para el grupo de simetría no-rígido $G_6$ del <i>n</i> -butironitrilo.	140
4.15. Parámetros geométricos, calculados y experimentales, y diferencias de energía de los confórmeros del <i>n</i> -butironitrilo. Distancias en Å y ángulos en grados. Datos de energía en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	143
4.16. Diferencias de energía entre los puntos críticos localizados sobre la hipersuperficie de potencial del <i>n</i> -butironitrilo. Datos en $\text{cm}^{-1}$ . Los valores de $\theta_1$ y $\theta_2$ corresponden a las estructuras totalmente relajadas a nivel MP2/aug-cc-pVTZ. . . . .	145

4.17. Frecuencias armónicas calculadas y experimentales de los confórmeros del <i>n</i> -butironitrilo. Datos en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	149
4.18. Ajustes de la función de coste y de los elementos significativos de la matriz <b>G</b> correspondientes a la rotación pura, como función de las coordenadas vibracionales $\theta_1$ y $\theta_2$ , para el modelo bidimensional del <i>n</i> -butironitrilo. Coeficientes en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	153
4.19. Proporción en que la media de los valores absolutos de los términos cinéticos, $B_{ij}$ , contribuyen a la función de coste $f$ . . . . .	154
4.20. Ajustes de los elementos significativos de la matriz <b>G</b> correspondientes al acoplamiento rotación-vibración, como función de las coordenadas vibracionales, $\theta_1$ y $\theta_2$ para el modelo bidimensional del <i>n</i> -butironitrilo. Coeficientes en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	154
4.21. Ajustes de la función potencial y de los elementos de la matriz <b>G</b> correspondientes a la vibración, como función de las coordenadas vibracionales $\theta_1$ y $\theta_2$ , para el modelo bidimensional del <i>n</i> -butironitrilo. Coeficientes en $\text{cm}^{-1}$ . . . . .	155
4.22. Primeros niveles torsionales para el modelo bidimensional del <i>n</i> -butironitrilo. Datos de energía en $\text{cm}^{-1}$ . El primer nivel de energía se encuentra colocado a $167,82 \text{ cm}^{-1}$ del pozo de potencial. . . . .	157



## ÍNDICE DE FIGURAS

2.1. Superficie de energía potencial multidimensional. . . . .	27
2.2. Ejes de coordenadas y ángulos de Euler. . . . .	31
2.3. Representación del modelo más simple de ciclo de vida del <i>software</i> . . . . .	56
2.4. Esquema general de un <i>Grid</i> computacional. . . . .	75
3.1. Estructuras y convención numérica de los sistemas moleculares usados: a) acetaldehído, b) glicolaldehído, c) metil formato, d) etil metil éter y e) <i>n</i> -butironitrilo. Se incluyen las vibraciones anarmónicas de gran amplitud, descritas por ángulos diedros, definidas para los movimientos torsionales en estudio. . . . .	80

4.1. Logaritmo decimal negativo de los errores en las derivadas numéricas del conjunto molecular de calibración. La zona en color amarillo representa combinaciones prohibidas del tamaño de paso, $h$ y número de extrapolaciones de Richardson, $n$ . a) acetaldehído, b) glicolaldehído, c) metil formato, d) etil metil éter, e) $n$ -butironitrilo. . . . .	99
4.2. Esquema del procedimiento SA + Powell. . . . .	109
4.3. Promedio de la función de coste, $\langle f \rangle$ , en $(\text{amu } \text{\AA}^2)^{-1}$ , como función del número de iteraciones de termalización, $n$ . a) acetaldehído, b) glicolaldehído, c) metil formato, d) etil metil éter, e) $n$ -butironitrilo. Línea continua $\alpha=10^\circ$ . Línea discontinua $\alpha=20^\circ$ . . . . .	115
4.4. Valor de la función de coste, $f$ , en $(\text{amu } \text{\AA}^2)^{-1}$ , como función del número de temperaturas del proceso SA, $n_t$ . a) acetaldehído, b) glicolaldehído, c) metil formato, d) etil metil éter y e) $n$ -butironitrilo. . . . .	120
4.5. Ejes fijos en el espacio y fijos en la molécula para el conjunto molecular de calibración: a) acetaldehído, b) glicolaldehído, c) metil formato, d) etil metil éter y e) $n$ -butironitrilo. Los ejes sólidos son los ejes fijos en el espacio y los ejes de puntos son los ejes fijos en la molécula. En todos los casos, el plano XY contiene los átomos pesados de las moléculas. . . . .	128
4.6. Diagrama de contexto del sistema para el programa Gmat. . . . .	130
4.7. Diagrama de casos de uso UML para el programa Gmat. . . . .	131
4.8. Diagrama de bloques del programa Gmat. . . . .	132
4.9. Diagrama de clases UML de la parte de interfaz del programa Gmat. . . . .	133

4.10. Diagrama de clases UML de la parte funcional del programa Gmat.	134
4.11. Estructura molecular y convención numérica del <i>n</i> -butironitrilo. . .	139
4.12. Hipersuperficie de energía potencial del <i>n</i> -butironitrilo obtenida a nivel MP2/aug-cc-pVTZ como función de las coordenadas vibracionales $\theta_1$ y $\theta_2$ . Datos en $\text{cm}^{-1}$ . Las zonas de mínima energía se muestran en color azul y las de máxima energía en color rojo. Intervalo entre líneas isopotenciales $250 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	141
4.13. Estructuras y proyecciones de Newman de los puntos críticos más significativos del <i>n</i> -butironitrilo. . . . .	142
4.14. Curva de energía potencial, en $\text{cm}^{-1}$ , como función de la coordenada vibracional $\theta_1$ del <i>n</i> -butironitrilo obtenida a nivel MP2/aug-cc-pVTZ. a) Doble pozo de potencial para la forma <i>gauche</i> . b) Pozo de potencial para la forma <i>trans</i> . . . . .	146
4.15. Hipersuperficie de energía potencial del <i>n</i> -butironitrilo obtenida a nivel MP4(SDQ)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVTZ como función de las coordenadas vibracionales $\theta_1$ y $\theta_2$ . Datos en $\text{cm}^{-1}$ . Las zonas de mínima energía se muestran en color azul y las de máxima energía en color rojo. Intervalo entre líneas isopotenciales $250 \text{ cm}^{-1}$ . . . . .	147



## ÍNDICE DE CÓDIGOS

2.1. Pseudocódigo del método multidimensional de Powell. . . . .	65
2.2. Pseudocódigo del algoritmo de <i>simulated annealing</i> . . . . .	70
2.3. Pseudocódigo del algoritmo de búsqueda tabú. . . . .	70
2.4. Pseudocódigo del algoritmo genético. . . . .	71
4.1. Pseudocódigo del algoritmo de extrapolación de Richardson. . . . .	97
4.2. Pseudocódigo para el procedimiento adaptativo híbrido SA + Powell. . . . .	112



## APÉNDICE: PUBLICACIONES

Este trabajo ha dado origen a las siguientes publicaciones:

1. Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C., Accurate Numerical Computation of Rovibrational G Matrices in Molecules of Arbitrary Size. *Lecture Notes in Computer Science*, **2008**, 5072, 1011-1025.
2. Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C., Gmat. A software tool for the computation of the rovibrational G matrix. *Comput. Phys. Comm.*, **2009**, 180, 1183-1187.
3. Castro M.E., Muñoz-Caro C., Niño A., A Metaheuristic Approach to the Optimal Definition of Molecule-fixed Axes in Rovibrational Hamiltonians. *Comput. Phys. Comm.*, **2009** Submitted.
4. Castro M.E., Muñoz-Caro C., Niño A. Information theory-based code optimization of matrix elements for overall rotation angular momenta. *WSEAS J.*, **2009** Accepted.
5. Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C., A program for the heuristic computation of the G matrix in optimized molecule-fixed axes. Gmat 2.0. *Comput. Phys. Comm.*, In preparation.

6. Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C., Two-dimensional vibrational study of *n*-Propyl Cyanide in its  $S_0$  electronic state., *In preparation*.

También se han presentado las siguientes comunicaciones en congresos:

1. Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C., Accurate Numerical Computation of Rovibrational G Matrices in Molecules of Arbitrary Size. *The International Conference on Computational Science and its Applications, ICCSA 2008*. 30 June -3 July , **2008**, Perugia, Italy.
2. Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C., A metaheuristic, simulated annealing, approach to the treatment of rovibrational coupling. *6th Congress on Electronic Structure: Principles and Applications, ESPA 2008*. 2-5 September, **2008**. Palma de Mallorca, Spain.
3. Castro M.E., Muñoz-Caro C., Niño A. Information theory-based code optimization of matrix elements for overall rotation angular momenta. *The 3rd WSEAS Int. Conf. on Computational Chemistry, COMPUCHEM'09*, 14-16 December, Canary Islands, Spain, **2009**.

Se han desarrollado los siguientes programas de ordenador:

1. Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C. Program title: Gmat. Computer Physics Communications Program Library. Programs in Physics & Physical Chemistry. ID number: AECZ\_v1\_0. Program summary URL: [http://cpc.cs.qub.ac.uk/summaries/AECZ\\_v1\\_0.html](http://cpc.cs.qub.ac.uk/summaries/AECZ_v1_0.html). January **2009**.
2. Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C. Gmat. Un programa para la computación de la matriz **G** rovibracional. Versión 1.0. Inscripción en el Registro de la Propiedad Intelectual Española. No. 00/2009/1518. Abril **2009**.



3. Castro M.E., Niño A., Muñoz-Caro C. Gmat 2.0. Un programa para la obtención heurística de la matriz G en ejes moleculares optimizados. Inscripción en el Registro de la Propiedad Intelectual Española. Enviado: Mayo de **2009**.

